

# **PROYECTO FINAL DE CARRERA**

## **PROCESADO DE DATOS DE DINÁMICA MOLECULAR EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA**

*(Processing of Molecular Dynamics  
data on the frequency domain)*

*Estudios: Ingeniería de Telecomunicación*

*Autor: Jorge Sevilla Ramos*

*Director: Daniel Crespo Artiaga*

*Codirector: Jorge Enrique Velasco Cruz*

*Año: 2016*

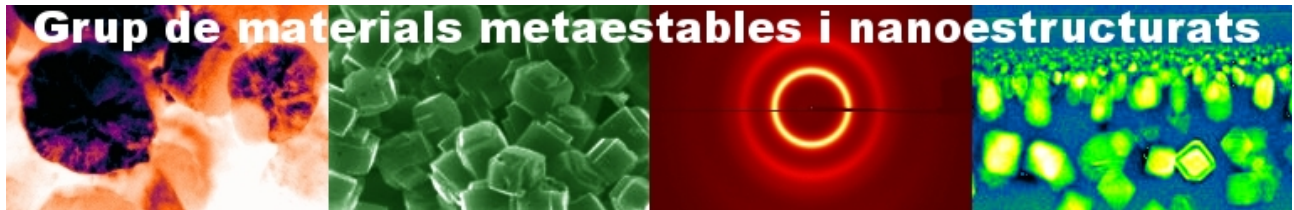


# ÍNDICE

COLABORACIONES.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
RESUMEN DEL PROYECTO.....	5
ABSTRACT.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. CONTEXTO DEL PROYECTO.....	6
1.2. OBJETIVOS.....	6
1.3. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA.....	6
2. CONCEPTOS PRELIMINARES.....	8
2.1. DINÁMICA MOLECULAR.....	8
2.2. VIDRIOS METÁLICOS.....	9
3. METODOLOGÍA.....	11
3.1. ANÁLISIS EN FRECUENCIA.....	11
3.1.1. TRAYECTORIA DE LOS ÁTOMOS.....	11
3.1.2. VELOCIDAD DE LOS ÁTOMOS.....	20
3.2 ANÁLISIS DE TENSORES DE INERCIA.....	20
4. RESULTADOS.....	23
4.1. ANÁLISIS DE LAS TRAYECTORIAS.....	23
4.1.1. Zr50Cu40Al10.....	23
4.1.2. Cu50Pd50.....	25
4.1.2. Pd82Si18.....	27
4.1.4 ANÁLISIS DEL MODO DOMINANTE.....	29
4.2. ANÁLISIS DE LAS VELOCIDADES.....	31
4.2.1. Zr50Cu40Al10.....	31
4.2.2. Cu50Pd50.....	33
4.2.3. Pd82Si18.....	35
4.3. ANÁLISIS DE LOS TENSORES DE INERCIA.....	38
5. CONCLUSIONES.....	42
ANEXOS.....	45
A1. SCRIPTS DE MATLAB UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS FRECUENCIAL.....	45
A2. SCRIPTS DE MATLAB UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS INERCIAL.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	52

# COLABORACIONES

Este proyecto final de carrera se ha hecho en colaboración con el Grupo de Caracterización de Materiales (GCM) del Departamento de Física de la Universidad Politècnica de Catalunya.



Departament de Física



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**



# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor Daniel Crespo y a mi cotutor Jorge Enrique Velasco el tiempo dedicado y su comprensión hacia mi situación personal y sobre todo de la enfermedad que padezco, que me imposibilita trabajar de la manera que quiero y ser óptimo con el plazo empleado en el proyecto.

Agradezco a mi profesor Juan José Vinagre por darme la visión de la Ingeniería de Telecomunicación que compartimos, en la que no ser *teleco profundo* no significa ser menos que nadie.

Agradezco a mi madre Rocío Sevilla, y a mis abuelos Rocío Ramos y Eugenio Sevilla, todo el apoyo, tanto económico como moral, que me han brindado a lo largo de todos estos años, y los que quedan por delante.

Agradezco a los amigos y compañeros que han compartido viaje conmigo, me han ayudado en los momentos crudos, y se han alegrado en los momentos dichosos. Muy en especial a Javi Grueso, Carlos Tor, Antonio Vera, Joan Espadaler, Carla Ufano, Marc Llibre, Xexu Expósito, Francesc Pérez, Albert Trelis, Mateu Colom, Alejandro López, Albert *Koopa* González, Sergi *Poti* Delgado, Cristina Doblado, Alfonso Gutiérrez, Jonatan *Kyrek* González, Ana *June* Warsaw Vega, Patricia *Henkara* Pérez, Imane Karmadi, Marta Cantero, Óscar Cavaller, Rebeca Sánchez, Daniel Vázquez, Silvia Anido, Laura Torrijos, Anahit Romero, Jorge Moriano, Rosa Cristina Ruíz y Lorena Alcázar.

# RESUMEN DEL PROYECTO

El objetivo de este proyecto es determinar el comportamiento a baja frecuencia del conjunto de señales posición y velocidad de los átomos que conforman de diversos vidrios metálicos. Los datos se han obtenido mediante técnicas de simulación de dinámica molecular. Los resultados se analizan estadísticamente para caracterizar el sistema. Así mismo, se estudia la deformación espacial y la anisotropía remanente tras aplicar una fuerza de cizalla al vidrio metálico y recuperar la forma original, con el objetivo de comprobar si el sistema guarda memoria de la deformación previa.

## **ABSTRACT**

*The aim of this project is to determine the low-frequency behaviour of the position and velocity signal sets of the atoms composing several metallic glasses. The data has been obtained by molecular dynamics simulation techniques. The results are statistically analysed in order to characterise the system. Moreover, the spatial deformation and the remnant anisotropy are studied after applying a shear stress to the metallic glass and recovering the original shape, with the aim of checking if the system keeps memory of the previous deformation.*

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. CONTEXTO DEL PROYECTO

Este proyecto final de carrera se enmarca en la investigación de estructura de materiales mediante técnicas de simulación por ordenador de modelos de partículas. Tras el éxito en los modelos de simulación Monte Carlo a mediados de los años 50 del siglo XX, se comenzó a concebir la idea de aplicar métodos computacionales a sistemas físicos.

Fue en 1964 cuando el doctor Aneesur Rahman concibió la técnica de dinámica molecular como método para modelar el comportamiento de átomos de Argón líquido. De hecho, aún hoy se siguen utilizando como base los algoritmos pensados por él. A partir de ese momento, y gracias al aumento de la potencia computacional, se amplió el área de investigación a distintos tipos de materiales.

El primer vidrio metálico se descubrió en 1959 en una investigación llevada a cabo por W. Klement Jr., R. H. Willens y Pol Duwez. Su composición era de un 75% de oro y un 25% de silicio ( $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ ). Desde ese momento se comenzaron a investigar sus propiedades físicas y sus posibles aplicaciones industriales, y desde los años 80 del siglo XX se comercializan para algunos usos tanto industriales como militares.

## 1.2. OBJETIVOS

Los objetivos de este proyecto son los siguientes:

- Analizar el comportamiento a baja frecuencia de las trayectorias y velocidades de los átomos de distintos vidrios metálicos. El umbral de baja frecuencia se establecerá de forma que las vibraciones atómicas individuales sean filtradas.
- Aislar las componentes de baja frecuencia y analizar espacio-temporalmente los modos dominantes.
- Comparar el mismo vidrio metálico para distintas temperaturas e intentar caracterizar el comportamiento de los modos de baja frecuencia.
- Determinar la presencia de anisotropía remanente en vidrios metálicos sometidos a deformación por cizalla.

## 1.3. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Este proyecto se divide en varias secciones:

- Una primera ya presentada de introducción y objetivos a conseguir.
- Un capítulo de conceptos preliminares, que explica la base necesaria para comprender el planteamiento del proyecto
- Un capítulo donde se explica la teoría de la metodología seguida para el análisis de las muestras y obtención de los resultados.
- Un capítulo donde se exponen los resultados de los experimentos realizados.

- Un capítulo final con discusión sobre los resultados obtenidos y unas conclusiones al respecto.
- Unos anexos con el código elaborado para llevar a cabo este proyecto.



## 2. CONCEPTOS PRELIMINARES

### 2.1. DINÁMICA MOLECULAR

La dinámica molecular es una técnica de simulación que permite calcular las trayectorias de las  $N$  partículas de un sistema  $S$  mediante la integración numérica de la ecuación de movimiento de Newton (1) dado un potencial atómico, más las condiciones iniciales y de contorno del propio sistema.

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (1)$$

Se usa esta ecuación de Newton y no la de Schrödinger porque si la longitud de onda del movimiento es mucho menor que la distancia entre partículas, los efectos cuánticos pueden despreciarse. El espacio interatómico  $d$  en materiales de estado sólido es de alrededor de 1 a 3 Å. Calculando la longitud de onda de De Broglie (2) para una temperatura dada, se puede ver que  $\Lambda_{th} \ll d$ , (Tabla 1) excepto para los más ligeros como hidrógeno o Helio, con lo que los átomos se comportan como partículas puntuales, y las ecuaciones de Newton del movimiento son válidas.

$$\Lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2)$$

Átomo	Masa atómica [uma]	$\Lambda_{th}$ [Å]
H	1	1,009
He	4	0,504
Al	26,98	0,194
Si	28,08	0,190
Cu	63,55	0,126
Zr	91,22	0,105
Pd	104,42	0,097

Table 1: Valores de longitud de onda para distintos átomos a 300 K

Para un sistema cuyas  $N$  partículas son todas átomos, la fuerza que actúa en cada uno de ellos puede obtenerse mediante el potencial atómico  $U$ , que en general es una función de las posiciones de estos.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3)$$

Teniendo en cuenta que la aceleración es función de la posición, las ecuaciones de movimiento pueden ser resueltas (definiendo las condiciones iniciales) y el resultado son dichas posiciones y velocidades de cada átomo en función del tiempo.

La dinámica molecular es un modelo determinista, ya que para unas determinadas posiciones y velocidades iniciales, la salida es la misma, aunque los errores de integración y de computación pueden añadir pequeñas variaciones al resultado.

Un sistema real tiene del orden de  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  moléculas, pero a causa de las limitaciones de la potencia de cálculo disponible una simulación puede tener de  $10^2$  a  $10^6$  átomos. Por otra parte, un gran número de ellas estará en la superficie del volumen que ocupan todas ellas, con lo que las condiciones a las que se mantienen varían. Esto se corrige utilizando condiciones de contorno periódicas, que consiste en considerar que la muestra simulada se repite como una caja en todas las direcciones del espacio, sin muros entre ellas. Así, si una partícula sale por ejemplo por el límites inferior de la caja, entraría una imagen de ella por el superior (producido por la caja que está situada encima).

Las muestras de cada caja solo interactúan con las de las demás cajas adyacentes, o lo que es lo mismo, las partículas solo interactúan con las que están más cerca de ellas.

El paso de tiempo máximo que se puede emplear para utilizar dinámica molecular viene marcado por la frecuencia de vibración del sistema molecular, que suele ser de en torno a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , o lo que es lo mismo, del orden de femtosegundos ( $10^{-15} \text{ s}$ ).

## 2.2. VIDRIOS METÁLICOS

La dinámica molecular es útil para poder determinar la posición de los distintos átomos en vidrios metálicos, estudiar su topología y sus modos de vibración.

Los vidrios metálicos son aleaciones cuya estructura en estado sólido es más parecida a la que tendría en estado líquido, siendo en lugar de cristalina, amorfa. Esto se consigue fundiendo primero y enfriando la aleación rápidamente siguiendo distintos métodos para que se solidifique. Las velocidades de enfriamiento varían dependiendo del método de producción, entre  $10^6 \text{ K/s}$  hasta  $1 \text{ K/s}$ . En las simulaciones de dinámica molecular estas velocidades de enfriamiento no son accesibles. Por ejemplo, simular una velocidad de enfriamiento de  $10^6 \text{ K/s}$  entre  $2000 \text{ K}$  y  $300 \text{ K}$  implica integrar el sistema alrededor de  $10^{12}$  pasos de  $1 \text{ fs}$ . En un sistema del orden de  $10^4$  átomos, relativamente pequeño, el mejor sistema disponible actualmente tiene un rendimiento de  $500$  pasos de tiempo por segundo. Trabajando sin descanso la simulación duraría unos  $100$  años. Por este motivo las mínimas velocidades de enfriamiento accesibles mediante dinámica molecular son de  $10^{10} \text{ K/s}$ .

Durante el enfriamiento, la viscosidad del líquido va aumentando. En un momento determinado, la viscosidad alcanza un valor tan elevado que el movimiento atómico cesa desde un punto de vista macroscópico. A la temperatura en que ocurre este fenómeno se le llama temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Por debajo de  $T_g$  el material deja de ser un líquido y se convierte en un vidrio. Consecuentemente, la dinámica atómica cambia radicalmente por encima y por debajo de  $T_g$ . En la simulación de dinámica molecular es posible observar aún el movimiento atómico. La diferencia entre el líquido y el vidrio es que el movimiento de cada átomo en el vidrio queda confinado en una pequeña región, dado que el átomo no puede romper sus enlaces con sus vecinos. Este movimiento no es independiente para cada átomo. El movimiento combinado de átomos vecinos produce modos vibracionales de la red con longitud de onda y frecuencia bien definidos. Visualizar estos modos vibracionales es relativamente fácil cuando se trata de longitudes de onda cortas que tienen frecuencias altas e involucran unos pocos átomos. Sin embargo, los modos de onda larga son muy difíciles de visualizar puesto que involucran decenas o centenares de átomos y tienen frecuencias bajas. Además, el movimiento visible es combinación simultánea de los modos de todas las frecuencias, y por lo tanto para poder observar estos modos es preciso filtrar los modos de frecuencia alta.

Los vidrios metálicos conservan su carácter metálico, tienen propiedades mecánicas similares o superiores a materiales metálicos cristalinos de composición similar, y son conductores eléctricos aunque su resistencia eléctrica es mayor que la de los metales cristalinos de similar composición.

### 3. METODOLOGÍA

El objetivo del trabajo no es la simulación mediante dinámica molecular en sí, sino el análisis de simulaciones ya realizadas. Los datos proporcionados son la posición en el espacio de cada átomo (coordenadas x, y, z), muestreados a intervalos regulares.

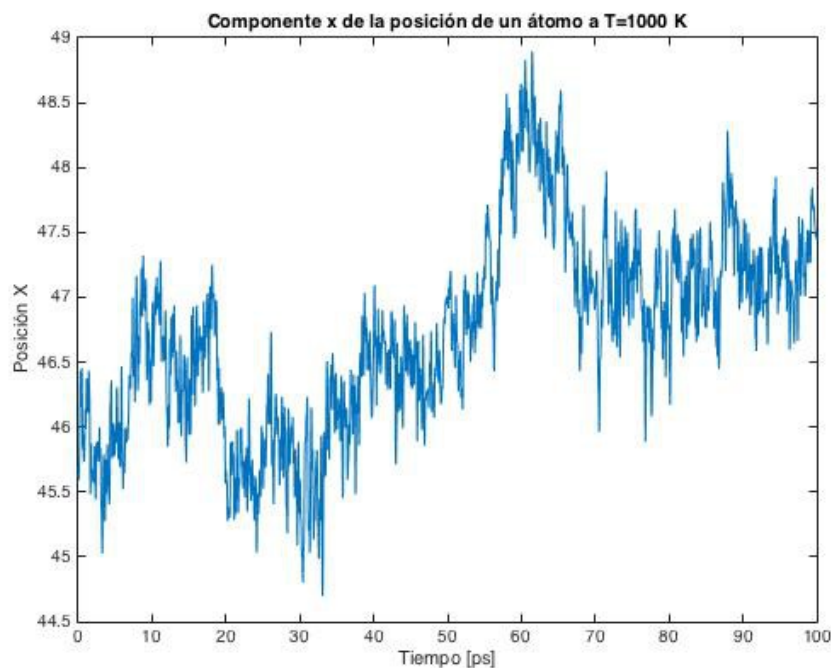
La simulación de dinámica molecular utiliza condiciones de contorno periódicas. En estas condiciones, la caja de simulación se repite infinitamente en las tres direcciones coordenadas. Para procesar correctamente los datos se facilitan también los bordes de la caja que contiene la muestra del vidrio metálico (límites menor y mayor en las tres dimensiones del espacio), el número total de átomos de cada muestra, los pasos de tiempo dados, y opcionalmente, el tensor de inercia de cada componente.

El software utilizado ha sido MatLab para la parte de conformación de las señales, análisis y representación, así como LibreOffice Calc como hoja de cálculo para ciertos datos de características tabulares.

#### 3.1. ANÁLISIS EN FRECUENCIA

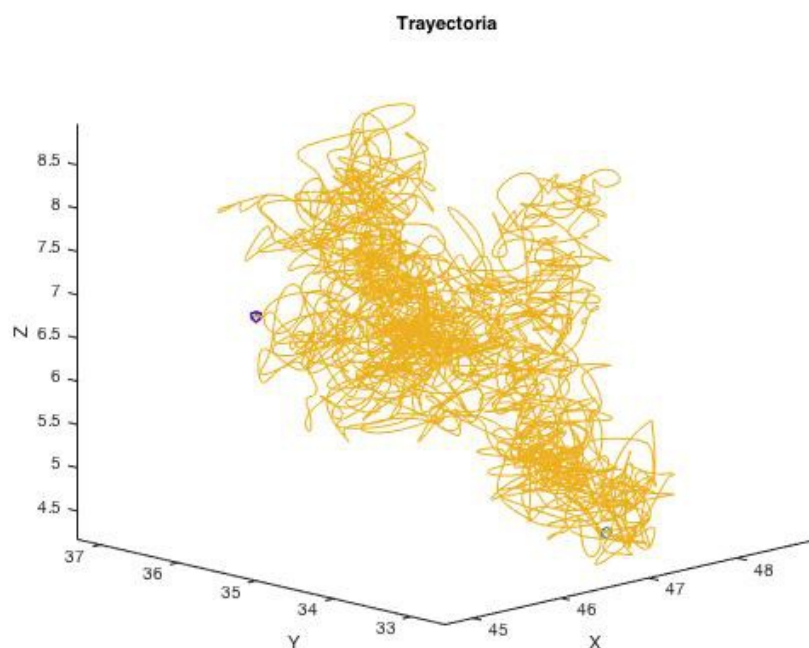
##### 3.1.1. TRAYECTORIA DE LOS ÁTOMOS

La señal  $s(t)$  de posición de los átomos tiene como característica principal el hecho de tener cambios bruscos en pasos de tiempo muy pequeños (de alrededor de decenas de femtosegundos).



*Figura 1: Componente x de la trayectoria de un átomo del vidrio metálico Zr50Cu40Al10 a 1000 K*

Las señales de este tipo tienen un aspecto muy ruidoso, pero sin serlo propiamente, ya que son las componentes de la trayectoria real calculada mediante dinámica molecular. Como se puede ver en la Figura 2, dicho movimiento es muy caótico, desviándose mucho hasta llegar al destino.



*Figura 2: Trayectoria en 3D de un átomo en vidrio metálico Pd50Cu40Al10 a 1000 K. Los puntos inicial y final están resaltados en negro.*

Antes de comenzar el análisis, se ha de tener en cuenta que en las simulaciones de dinámica molecular realizadas se han utilizado condiciones de contorno periódicas. Se supone una caja con átomos que se repiten en todas las direcciones del espacio. Esto significa que si un átomo sale de una caja por uno de sus bordes, aparecerá una imagen del mismo por el lado opuesto. Esos dos átomos son virtualmente el mismo, pero su trayectoria tendrá un salto brusco que hay que corregir para no falsear los resultados. Para ello se calcula para cada muestra de cada señal, la resta con la muestra anterior. Si esta sobrepasa un valor umbral expresado como un porcentaje de la distancia entre los valores mínimo y máximo que puede tomar, el valor se corrige.

Aunque en un primer momento se puede pensar en aplicar la transformada de Fourier directamente para ver la franja de frecuencia que nos interesa, hace falta aplicar algún método antes que ayude a obtener una señal suavizada sin cambios bruscos en el tiempo, ya que así los coeficientes resultantes serán en verdad representativos del movimiento a grandes rasgos.

Para ello se ha escogido la transformada *wavelet*. Una *wavelet* (o en castellano, ondícula) es una oscilación similar a una onda, que comienza con una amplitud de valor cero que después aumenta para luego retornar al cero.

Utilizando álgebra lineal, una señal se puede descomponer como una combinación lineal de la base si la señal está en el espacio comprendido de dicha base:

$$x(t) = \sum_k a_k \phi_k(t) \quad (4)$$

siendo  $k$  el índice entero de la suma (finita o infinita),  $a_k$  el coeficiente de expansión, y  $\phi_k$  la base. Comparándolo con la transformada de Fourier (5) se puede ver que es un caso particular de esta descomposición.

$$x(t) = \sum_k a_k e^{j2\pi k \frac{t}{T}} \quad (5)$$

En general, el conjunto de bases  $\{\phi_k(t)\}$  ha de escogerse de manera que exista otro  $\{\tilde{\phi}_k(t)\}$  tal que sean ortogonales entre sí. Esto es, que su producto interior sea:

$$\langle \phi_i(t) | \tilde{\phi}_j(t) \rangle = \int \phi_i(t) \tilde{\phi}_j^*(t) dt = \delta_{ij} \quad (6)$$

Gracias a la ortonormalidad se pueden hallar los coeficientes de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \langle x(t) | \tilde{\phi}_n(t) \rangle &= \int x(t) \tilde{\phi}_n^*(t) dt = \\ &= \int \sum_n a_n \phi_n(t) \tilde{\phi}_n^*(t) dt = \\ &= \sum_n a_n \int \phi_n(t) \tilde{\phi}_n^*(t) dt = \\ &= \sum_n a_n \delta_{nn} = \\ &= a_n \end{aligned} \quad (7)$$

Una *wavelet* madre  $\psi(t)$  se define como una función localizada, perteneciente al espacio de Hilbert  $L^2$  de todas las funciones con energía finita y de cuadrado integrable, definidas como

$$f \in L^2 \Rightarrow \int |f(t)|^2 dt = E < \infty \quad (8)$$

Ha de cumplir la condición de admisibilidad (9) para que esté bien colocada temporalmente.

$$C_\psi = \int_0^\infty \frac{|\Psi(\omega)|^2}{\omega} d\omega < \infty \quad (9)$$

Esto significa que la *wavelet* madre ha de ser una función que oscile alrededor de un eje y cuyo promedio sea cero, y que su transformada de Fourier  $\Psi(\omega)$  sea un filtro continuo paso banda que decrezca rápidamente al cero y al infinito.

Esta *wavelet* madre puede formar mediante una serie de dilataciones y traslaciones una familia de *wavelets* hijas del estilo

$$\psi_{b,s} = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi\left(\frac{t-b}{s}\right) \quad (10)$$

Se define la transformada *wavelet* continua (CWT por sus siglas en inglés *continuous-time wavelet transform*) como:

$$\begin{aligned} X(b, s) &= \langle x(t) | \psi_{b,s}(t) \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi\left(\frac{t-b}{s}\right) x(t) dt \end{aligned} \quad (11)$$

Al parámetro  $s$  se le denomina escala o dilatación, y se corresponde con la información en frecuencia, y el parámetro  $b$ , o traslación, indica la información en tiempo de la señal.

La complejidad del cálculo de la CWT hace que se necesite tratar las señales en el dominio discreto para que estas se puedan representar por sumas de muestras. En la práctica se utiliza la transformada *wavelet* discreta (DWT de *discrete-time wavelet transform*), que no deja de ser una versión muestreada de la CWT.

Las *wavelet* madre  $\psi(t)$  representan los cambios súbitos en la señal, y tienen asociada una función de escala  $\phi(t)$  que representan la aproximación de la original, de manera que una señal puede representarse como

$$x(t) = \sum_k \sum_j a_{j,k} \phi(t) + \sum_k \sum_j d_{j,k} \psi(t) \quad (12)$$

Para discretizar la escala  $s$  y la traslación  $b$ , se hace un muestreo exponencial con el que poder redefinir dichos parámetros.

$$s = c^{-j} \quad (13)$$

$$b = kn c^{-j} \quad (14)$$

De esta forma la familia de *wavelets* hija definida en (10) quedará como:

$$\begin{aligned} \psi_{j,k} &= \frac{1}{\sqrt{c^{-j}}} \psi\left(\frac{t - kn c^{-j}}{c^{-j}}\right) = \\ &= c^{\frac{j}{2}} \psi(c^j t - kn) \end{aligned} \quad (15)$$

Si la base que se utiliza es 2, a estas traslación y dilatación se les llama diádicas, y se escogen así por su utilidad para llevar a cabo el método a seguir para obtener la transformada, con lo que la familia de *wavelets* y la de funciones de escala quedarán:

$$\psi_{j,k} = 2^{\frac{j}{2}} \psi(2^j t - kn), \quad j, k \in \mathbb{Z} \quad (16)$$

$$\phi_{j,k} = 2^{\frac{j}{2}} \phi(2^j t - kn), \quad j, k \in \mathbb{Z} \quad (17)$$

El método para hallar la DWT es el algoritmo de Mallat. Asumiendo que la longitud de la señal sea  $N=2^J$  con  $J>0$ , es un método jerárquico que computa los productos interiores requeridos usando una cadena de filtros paso alto y paso bajo (elegidos según la función de la *wavelet* madre, y equivalentes a  $\psi_{j,k}$  y  $\phi_{j,k}$ ), seguidos de una decimación (o submuestreo) de la señal.

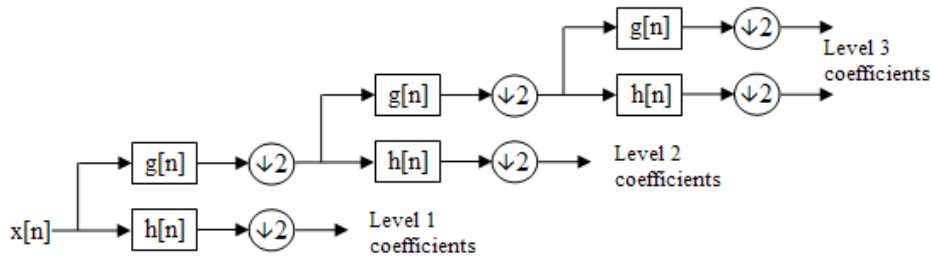


Figura 3: Banco de filtros para una transformada wavelet de orden 3.  
(Dominio público)

Las salidas de ambos filtros en cada nivel de descomposición abarcan solo la mitad del rango de frecuencias de la señal de entrada, con lo que según el teorema de Nyquist, se puede hacer un submuestreo de las mismas de orden 2. Los coeficientes resultantes de alta frecuencia se denominan detalles ( $d_i$ ) y los de baja frecuencia, aproximaciones ( $a_i$ ).

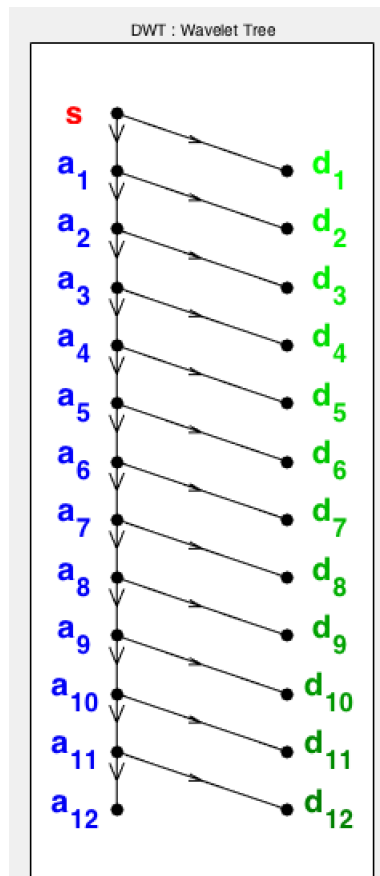


Figura 4: Diagrama en árbol de la transformada wavelet de 12 niveles.



Los coeficientes  $d_i$  se suelen asociar al ruido de la señal original, con lo que para este proyecto se cogerá la aproximación  $\tilde{s}(t)=a_L(t)$  con el nivel  $L$  adecuado para obtener una representación fidedigna de la señal de trayectoria  $s(t)$ .

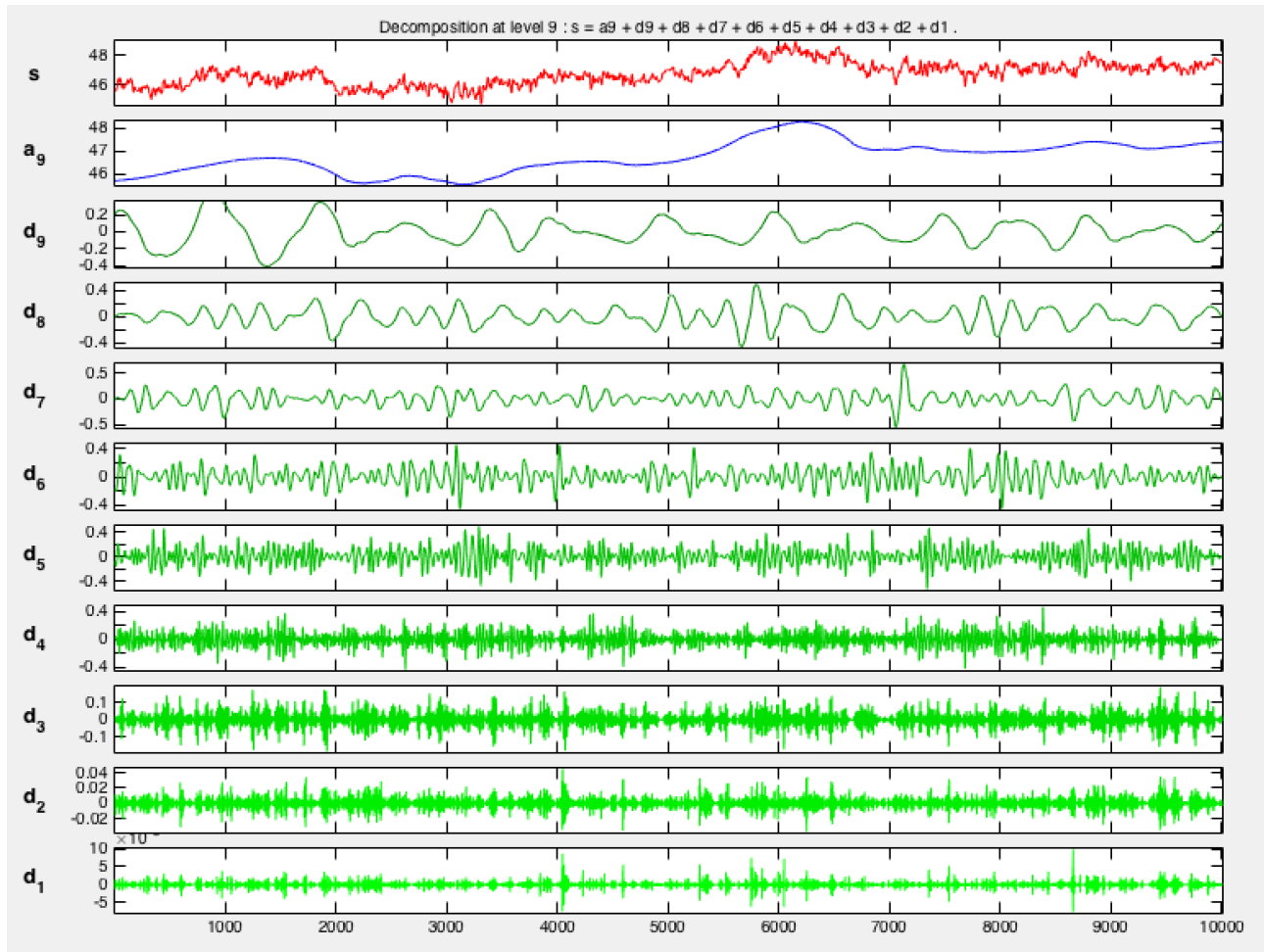


Figura 5: Ejemplo de desarrollo wavelet con detalles y aproximación de nivel 9

En el caso que nos concierne, se ha escogido un  $L=9$ , que hace que las variaciones rápidas se eliminen, pero mantiene una oscilación sin convertirse en una trayectoria casi recta entre los puntos origen y final.

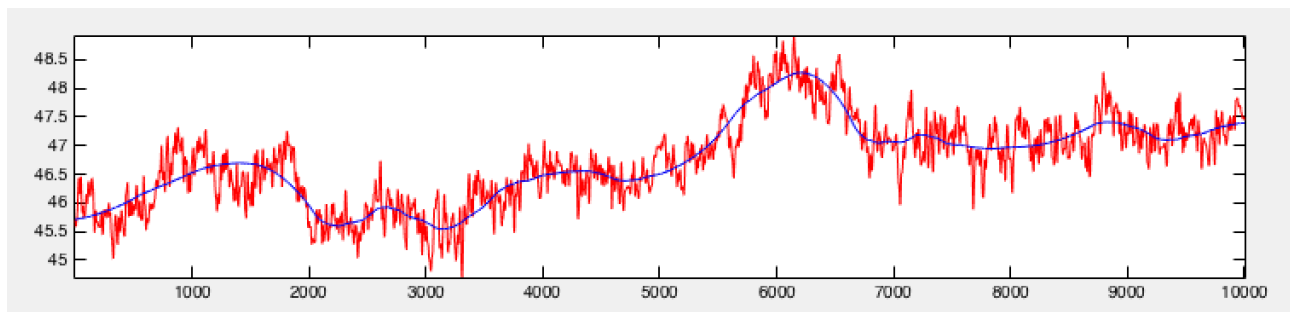


Figura 6: Señal original (rojo) y aproximación de nivel 9 (azul)

Hay una gran variedad de familias *wavelet* entre las que poder escoger. El criterio seguido para decidir está bastante consensuado en la literatura, y es completamente observacional: se escoge la *wavelet* que más se asemeja a una muestra pequeña de la señal que tenemos.

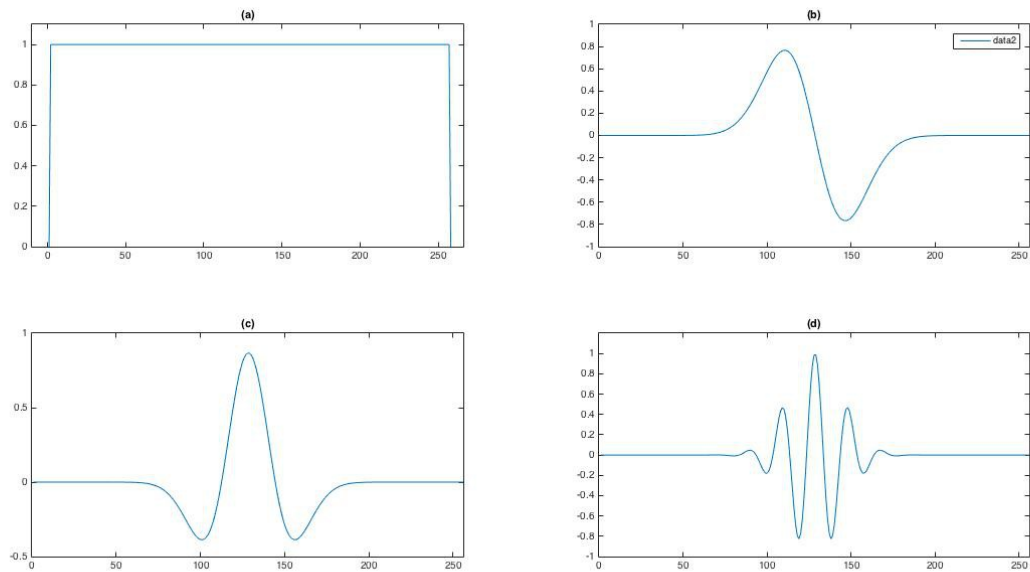


Figura 7: Distintos tipos de wavelets. (a) Haar (b) Gauss (c) Sombrero mexicano (d) Morlet

Para este proyecto, se ha elegido a la familia del tipo Daubechies. Esta se caracteriza por ser ortogonal a su contrapartida en escala, de soporte compacto (pasa por el cero un número finito de veces), sus filtros asociados son FIR, y sobretodo, no es simétrica (como el conjunto de señales que hay que analizar).

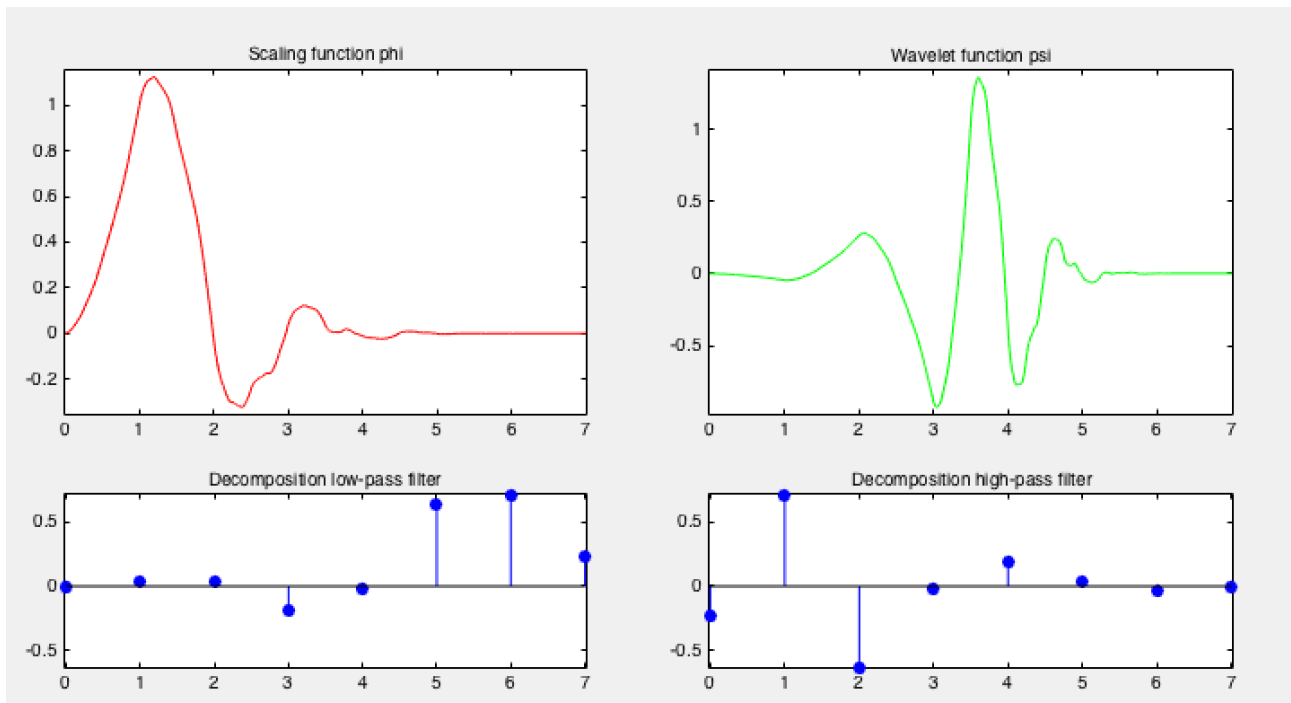
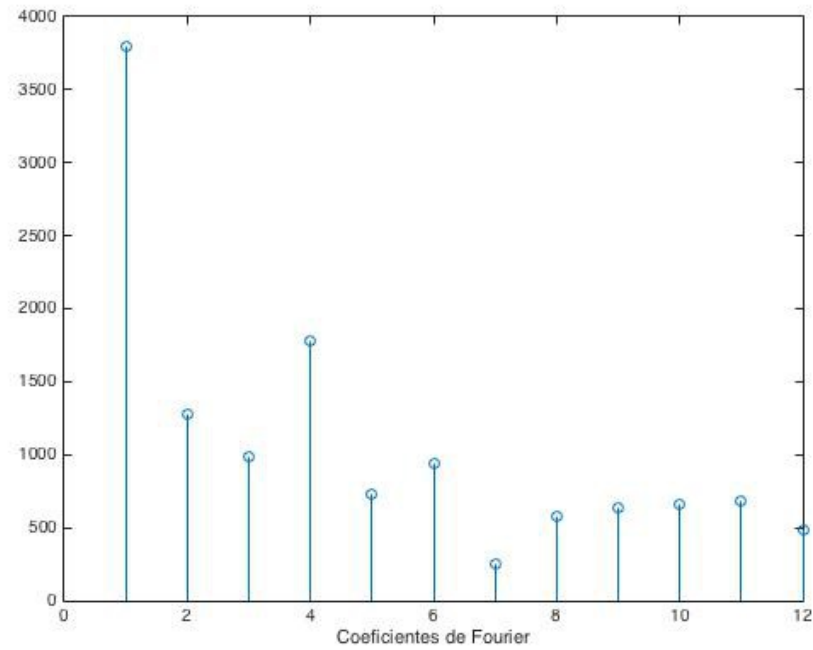


Figura 8: Señal de escala y wavelet Daubechies db4 y filtros de descomposición asociados

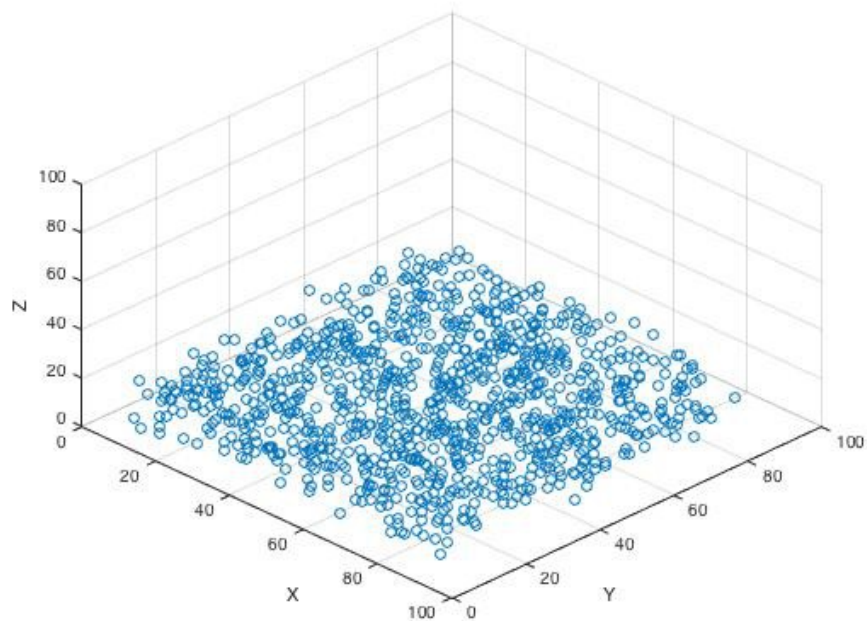
Teniendo esta señal aproximada, ya se puede realizar su transformada de Fourier para ver la información en frecuencia (exceptuando el coeficiente de continua de Fourier  $a_0$ ) para las

trayectorias de cada uno de los átomos. A cada átomo, así, le corresponderá un coeficiente de Fourier que tenga mayor valor, que será el dominante para su trayectoria.



*Figura 9: Coeficientes de Fourier más bajos para una señal de trayectoria*

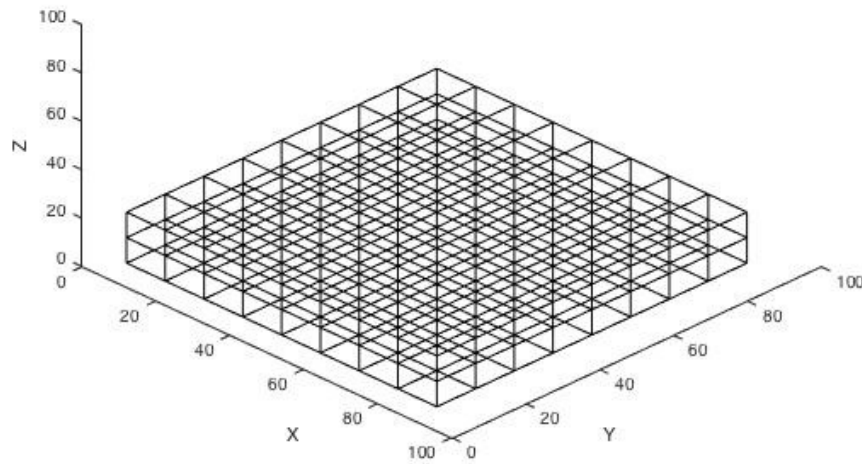
Los coeficientes mayores siempre tomarán un valor entre el 1 y el 10 en todos los casos analizados.



*Figura 10: Caja de átomos*

Para analizar la caja (Figura 10) espacialmente, se ha de dividir en volúmenes más pequeños. Dentro de cada división se mira el coeficiente asociado a cada átomo que esté ahí, y se toma el que más se repita para caracterizar la división.

El método elegido para formar las divisiones es el de dividir el volumen en bloques de igual tamaño. Todas las muestras tienen dos de sus dimensiones cuatro veces mayores que la dimensión restante. Es por ello que se hacen 8 divisiones en las primeras, y 2 en la última, resultando 8x8x2 bloques (Figura 11). De esta manera podemos asegurar en la gran mayoría de casos que no habrá ningún bloque en el que no haya ningún átomo, ergo no tenga coeficiente frecuencial dominante.



*Figura 11: División en bloques de la caja*

Computando para todo el tiempo, se tendrá una frecuencia de aparición de cada uno de los coeficientes, que puede representarse como un diagrama de barras, y caracterizarse por su media y varianza.

Por último se comparará con distintos tipos de distribución para poder ver a qué tipo se asemejan para cada temperatura y composición de vidrio metálico.

Las distribuciones que se han considerado son:

- normal (gaussiana): caracterizada por una media  $\mu$  y una varianza  $\sigma^2$  que sigue la función densidad de probabilidad

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (18)$$

- de Poisson: caracterizada por una media  $\lambda$  y que sigue una fdp

$$f(x) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!} \quad (19)$$

- exponencial: caracterizada también por una media  $\lambda$ , con una fdp del estilo

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x} \quad (20)$$

### 3.1.2. VELOCIDAD DE LOS ÁTOMOS

Teniendo en cuenta que la velocidad  $v(t)$  es una función derivada de la de trayectoria  $s(t)$ , se puede hacer el mismo análisis definido en el punto anterior, con ciertas salvedades.

La velocidad no tiene que ser corregida ya que sus coordenadas vectoriales no tienen límites que poder sobrepasar.

En este caso, los coeficientes de Fourier que se pueden tomar son 13 en lugar de los 10 del caso de las trayectorias. El porqué de ello se presentará en la parte de resultados.

## 3.2 ANÁLISIS DE TENSORES DE INERCIA

Hasta ahora se ha tratado un sistema en el que los átomos se movían dependiendo solamente de su vibración térmica. Cuando se les aplica una fuerza externa, sin embargo, sus trayectorias se verán afectadas por la misma. Consideremos un proceso en el que se aplica un esfuerzo cortante (*shear stress*) sobre la caja, de forma que esta se deforma en una dirección, y posteriormente en sentido contrario hasta recuperar la forma de ortoedro (paralelepípedo cuyos ángulos son de 90°) de la caja original. Si el movimiento atómico fuese reversible, las posiciones finales coincidirían con las iniciales. Ahora bien, durante la deformación los potenciales interatómicos provocan movimientos relativos entre los átomos que hacen que el movimiento sea irreversible.

Aceptando que el movimiento es irreversible, la pregunta que se plantea es la siguiente. Si la distribución atómica original era totalmente aleatoria, ¿la distribución final lo continuará siendo? En otras palabras, ¿tiene el sistema “memoria” de la deformación realizada?

Para caracterizar la isotropía de la distribución atómica se utilizará el tensor de inercia. La inercia se puede definir como la resistencia que ofrece un cuerpo a modificar su estado de movimiento, como por ejemplo su dirección o su velocidad. Este movimiento no depende solo de las fuerzas aplicadas al objeto y de la masa de este, sino que también dependerá de la distribución de la misma dentro de los contornos de dicho objeto.

Si ese cuerpo está girando, la magnitud que mide la resistencia del mismo a cambiar su eje de rotación se denomina momento de inercia. Dado un eje de giro, el momento de inercia se define como la suma de la masa de cada componente por el cuadrado de la distancia a dicho eje.

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (21)$$

Si se desea rotar un cuerpo tridimensional respecto de un eje arbitrario, el momento de inercia se transforma en un tensor simétrico de dos dimensiones. Los elementos diagonales del tensor se denominan momentos de inercia respecto de la base, y los no diagonales se denominan productos de inercia.

Dado un cuerpo rígido de masa  $m$ , densidad  $\rho=\rho(r)$  y volumen  $V$ , referido a una base ortogonal  $O$  ( $x_1, x_2, x_3$ ) definimos:

a) Momentos de inercia con respecto a la base  $O$ :

$$I_{ii} = \int_V (x_j^2 + x_k^2) \rho(\vec{r}) dV \quad (22)$$

b) Productos de inercia con respecto a los ejes  $x_i, x_j$ :

$$I_{ij} = - \int_V x_i x_j \rho(\vec{r}) dV \quad (23)$$

Con las fórmulas (22) y (23), podemos calcular las componentes del tensor de inercia  $I$  (25) como:

$$\begin{aligned} I_{11} &= \int_V (x_2^2 + x_3^2) \rho(\vec{r}) dV \\ I_{22} &= \int_V (x_1^2 + x_3^2) \rho(\vec{r}) dV \\ I_{33} &= \int_V (x_1^2 + x_2^2) \rho(\vec{r}) dV \\ I_{12} &= - \int_V (x_1 x_2) \rho(\vec{r}) dV = I_{21} \\ I_{13} &= - \int_V (x_1 x_3) \rho(\vec{r}) dV = I_{31} \\ I_{23} &= - \int_V (x_2 x_3) \rho(\vec{r}) dV = I_{32} \end{aligned} \quad (24)$$

$$I = \begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} \\ I_{12} & I_{22} & I_{23} \\ I_{13} & I_{23} & I_{33} \end{pmatrix} \quad (25)$$

Cuando la matriz  $I$  es diagonal significa que la base para la que se ha calculado el tensor de inercia forma sus ejes principales. En este caso los elementos de la diagonal representarían los momentos de inercia principales respecto a los ejes.

El tensor de inercia es simétrico, con lo que siempre será diagonalizable. Para ello buscaremos los autovalores de  $I$  resolviendo el sistema de ecuaciones dado por .

$$|I - \lambda| = 0 \quad (26)$$

Se obtendrán así hasta tres autovalores, de entre los que se escogerá el mayor para caracterizar a cada átomo en cada momento significativo de aplicación de fuerzas en la caja.

Con el cálculo del tensor de inercia no se pretende ningún objetivo dinámico, sino determinar si la distribución atómica es localmente isotrópica. Es decir, en lugar de determinar un único tensor de inercia para todo el sólido se pretende determinar el tensor de inercia localmente, considerando solo hasta los segundos vecinos de cada átomo. Una vez diagonalizado el tensor se puede observar el grado de anisotropía local comparando los valores de los momentos principales de inercia. Si la distribución atómica es isótropa los tres momentos de inercia serán muy similares, mientras que si no lo es, serán sustancialmente diferentes. A partir de los valores de los momentos de inercia se define el elipsoide de inercia, que puede ser oblato o prolato, indicando si la distribución local ha sido sometida a compresión o tensión respectivamente

Al vidrio metálico se le aplicará una tensión cortante con una deformación del 25%. Después, se aplicará otra tensión que restaure la forma del vidrio en un cubo de nuevo. Tras calcular el autovalor máximo del tensor de inercia de cada átomo en cada uno de los tres escenarios (inicio, *shear*, final), se computará la diferencia entre inicio-*shear* e inicio-final.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. ANÁLISIS DE LAS TRAYECTORIAS

Los vidrios metálicos que se han estudiado son tres:

- Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>:  $T_g = 760$  K

- Cu<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>:  $T_g = 690$  K

- Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>:  $T_g = 785$  K

Los parámetros físicos de los elementos utilizados son:

Elemento	Número atómico	Radio atómico [Å]	Masa atómica [uma]
Al	13	1,25	26,98
Si	14	1,1	28,08
Cu	29	1,35	63,55
Zr	40	1,55	91,22
Pd	46	1,4	104,42

Table 2: Número, radio y masa atómica de los elementos utilizados en los vidrios metálicos estudiados

Para todas las composiciones se ha hecho un estudio de sus coeficientes dominantes por bloques de átomos, para un rango de temperaturas de enfriamiento que va de los 300 K a los 1000 K.

#### 4.1.1. Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>

Los histogramas de los modos de baja energía de la señal de la trayectoria para cada una de las temperaturas se muestran en la Figura 12. Cuanto más alta es la temperatura, mayor probabilidad hay de que se muevan a menor frecuencia los grupos de átomos. Los valores de la media y la varianza para cada distribución se dan en la Tabla .

Al recrear una distribución normal, de Poisson y exponencial de media (y varianza en el caso de la normal) igual a la obtenida en los resultados, podemos comparar a cual de ellas se parecen más los datos obtenidos. En la Figura 13 aparecen las gráficas resultantes para cada temperatura, y en la Tabla 2 el error al comparar cada distribución calculada con la hallada.



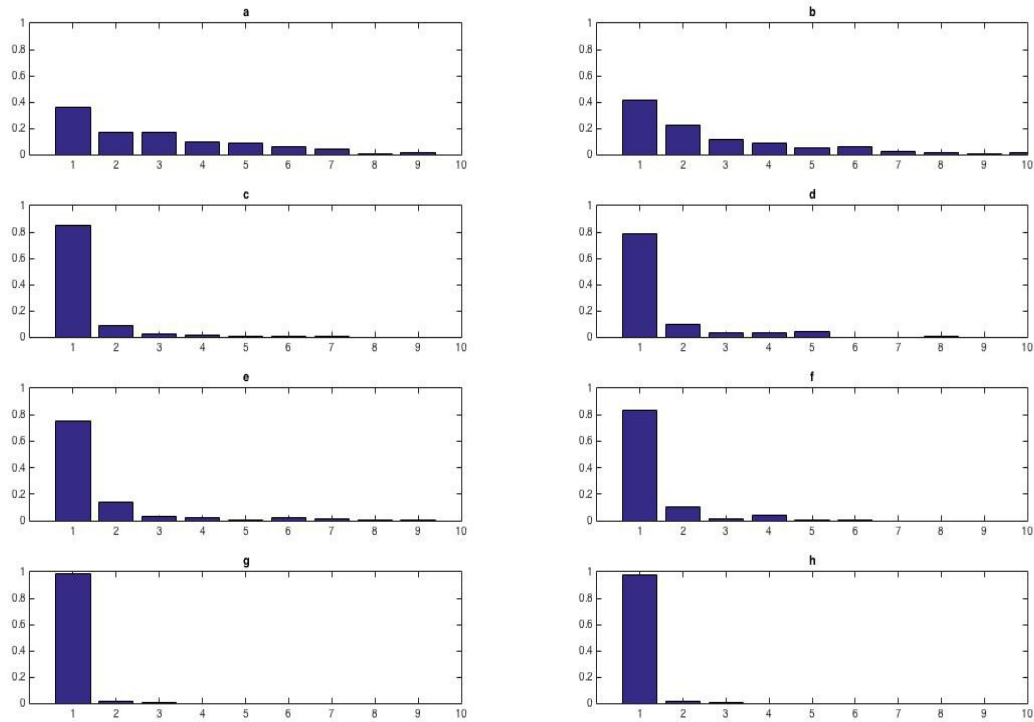


Figura 12: Frecuencia de coeficientes dominantes de trayectoria de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>

Temperatura [K]	Media	Varianza
300	2,7996	3,7666
400	2,5755	4,0183
500	1,2893	0,7905
600	1,4637	1,2008
700	1,5658	1,9723
800	1,3092	0,6790
900	1,0116	0,0133
1000	1,0193	0,0210

Tabla 3: Media y varianza de coeficientes de trayectoria según la temperatura de Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>

Según la Figura 13, se puede ver que la distribución de los datos tiende cada vez más a una exponencial, aunque para temperaturas más pequeñas el error sea mayor, como se aprecia en la Tabla 3. Es notable el cambio de tendencia alrededor de la transición vítrea. Por encima de  $T_g$  (760

K en este caso) la media de la distribución tiende a 1 y la varianza a 0. Es decir, en el líquido no hay modos vibracionales de baja energía. El movimiento atómico es caótico, como corresponde a un líquido.

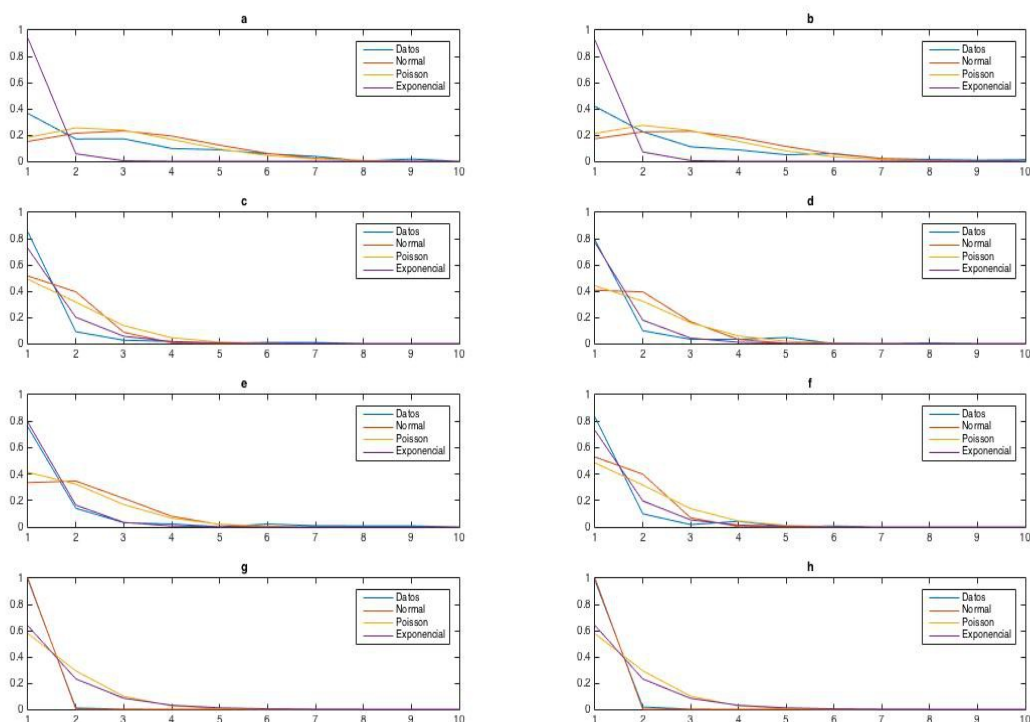


Figura 13: Comparación entre los datos de trayectoria obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Zr50Cu40Al10

Distribución	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Normal	0,4840	0,5410	0,7310	0,8628	0,9292	0,7020	0,0214	0,0366
Poisson	0,4604	0,5205	0,7451	0,7618	0,7645	0,7012	0,8225	0,8124
Exponencial	1,1511	1,0015	0,2808	0,1806	0,1243	0,2700	0,7057	0,6849

Tabla 4: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Zr50Cu40Al10 en cuanto a la trayectoria

#### 4.1.2. Cu50Pd50

En el caso del vidrio de Cu50Pd50, la distribución de los coeficientes es la mostrada en la Figura 14. No hay un comportamiento bien definido por debajo de la temperatura de transición vítrea, y se observa el mismo comportamiento por encima de  $T_g$  (690 K) que en el caso anterior, como corresponde al líquido.

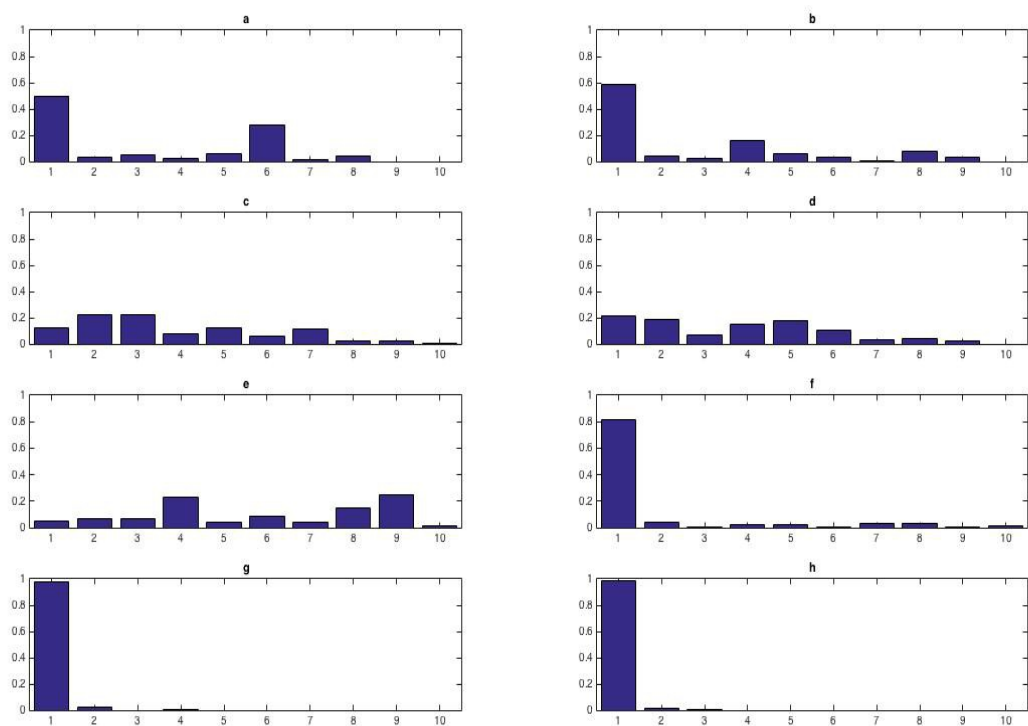


Figura 14: Frecuencia de coeficientes dominantes de trayectoria de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Cu50Pd50

Temperatura [K]	Media	Varianza
300	3,232	6,108
400	2,738	5,978
500	3,838	4,849
600	3,705	4,825
700	5,902	7,060
800	1,836	4,412
900	1,020	0,022
1000	1,017	0,019

Tabla 5: Media y varianza de coeficientes de trayectoria por temperaturas de Cu50Pd50

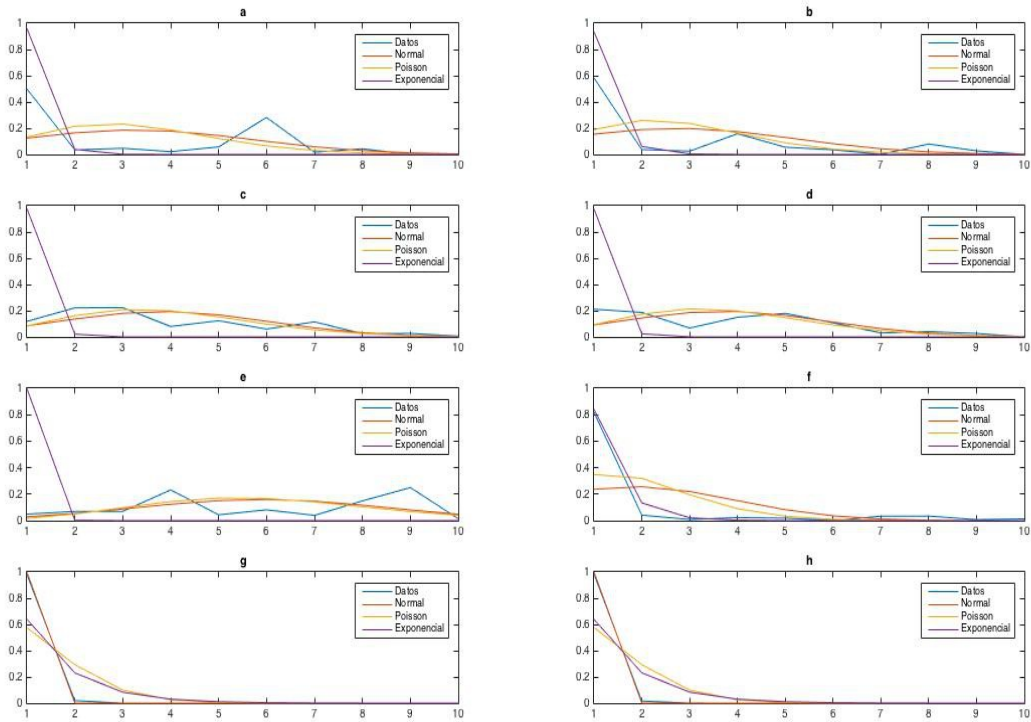


Figura 15: Comparación entre los datos de trayectoria obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Cu50Pd50

Distribución	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Normal	1,141	1,015	0,450	0,409	0,688	1,306	0,039	0,033
Poisson	1,226	0,985	0,375	0,432	0,733	1,111	0,811	0,814
Exponencial	0,931	0,753	1,719	1,528	1,896	0,256	0,682	0,690

Tabla 6: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Cu50Pd50 en cuanto a la trayectoria

Aún así, la distribución exponencial es la que mejor se aproxima a los datos.

#### 4.1.2. Pd82Si18

El comportamiento observado en el Zr82Si18 es muy similar al del Zr50Cu40Al10, observándose también la desaparición de los modos por encima de  $T_g$  (785 K).

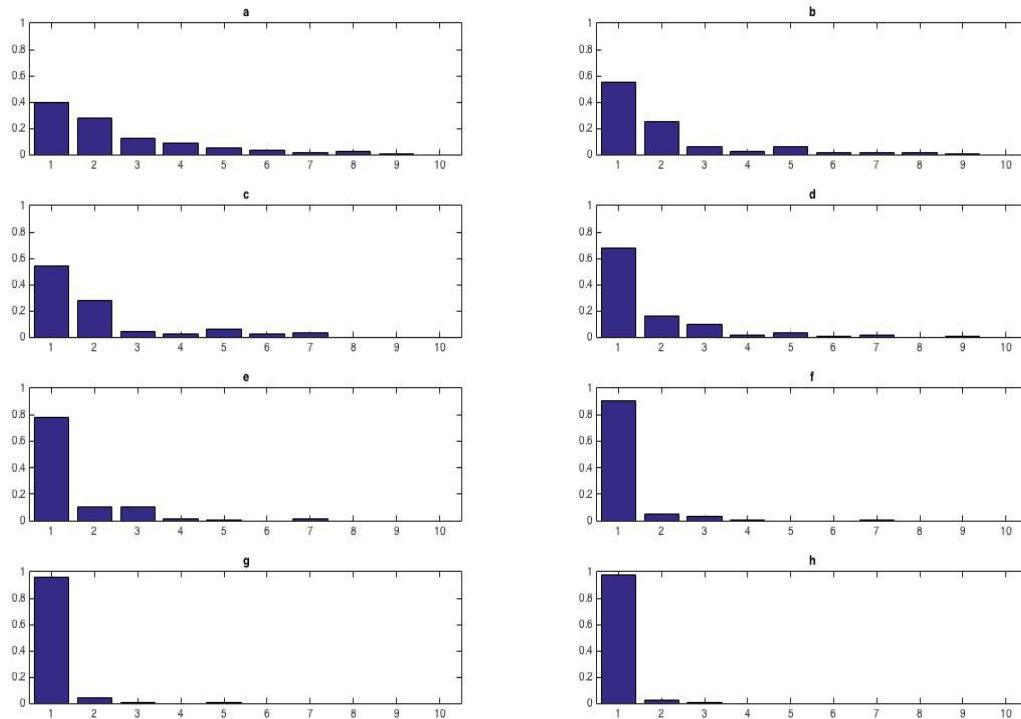


Figura 16: Frecuencia de coeficientes dominantes de trayectoria de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Pd82Si18

Temperatura [K]	Media	Varianza
300	2,384	2,919
400	2,001	2,715
500	1,979	2,388
600	1,629	1,465
700	1,390	0,795
800	1,166	0,455
900	1,053	0,079
1000	1,027	0,027

Tabla 7: Media y varianza de coeficientes de trayectoria por temperaturas de Pd82Si18

La distribución que sigue es claramente una exponencial.

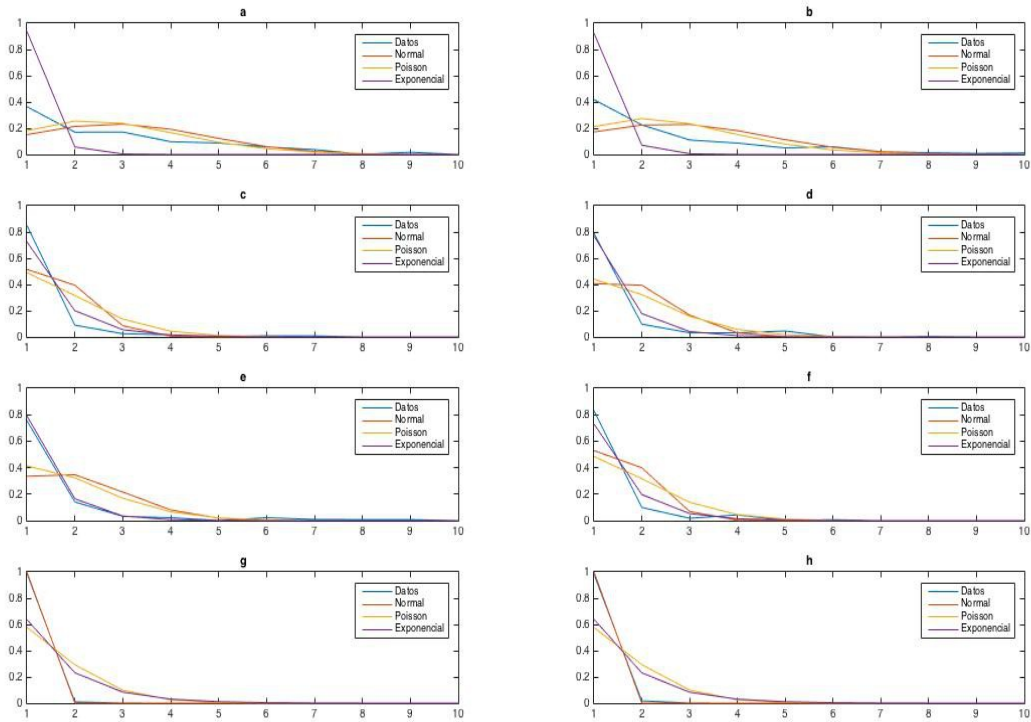


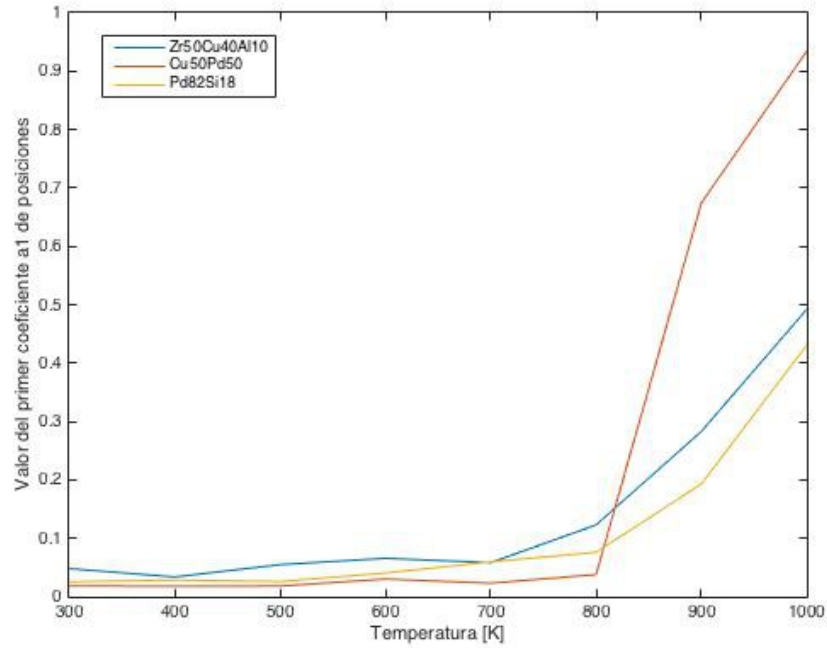
Figura 17: Comparación entre los datos de trayectoria obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Pd82Si18

Distribución	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Normal	0,510	0,692	0,692	0,751	0,630	0,534	0,083	0,053
Poisson	0,381	0,581	0,565	0,606	0,654	0,778	0,781	0,801
Exponencial	1,018	0,625	0,637	0,247	0,181	0,455	0,608	0,663

Tabla 8: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Pd82Si18 en cuanto a la trayectoria

#### 4.1.4 ANÁLISIS DEL MODO DOMINANTE

Aunque el primer modo de frecuencia sea el que más representación tiene en general en todas las muestras, no se sabe qué magnitud tienen, y su comportamiento según la temperatura. Podemos comparar ahora el valor medio que toma dicho modo de los tres vidrio metálicos estudiados para todas las temperaturas analizadas.



*Figura 18: Promedio del valor del primer modo de frecuencia según la temperatura para los vidrios metálicos*

A temperaturas mayores que la de transición vítrea la magnitud es mucho mayor que cuando son menores, debido a la ordenación atómica. Dado que el primer modo de Fourier es el modo que corresponde a una vibración de longitud de onda igual a la longitud de la caja, este resultado indica que, en el líquido, la caja de simulación tiene una oscilación que podríamos asimilar a una “palpitación”. Deberá analizarse si este movimiento corresponde a un fenómeno físico real o se trata de un artefacto producto de las condiciones de contorno periódicas de la caja de simulación.

## 4.2. ANÁLISIS DE LAS VELOCIDADES

Los vidrios metálicos cuyas velocidades de sus átomos han sido analizados han sido los mismos que para las trayectorias. Al ser la velocidad la función diferencial con respecto al tiempo de la trayectoria, las dos distribuciones de probabilidad no pueden ser independientes. El objetivo de este análisis es determinar si se consigue una mejor descripción analizando posiciones o velocidades.

### 4.2.1. Zr50Cu40Al10

La probabilidad de aparición de los distintos coeficientes es la mostrada en la Figura 19, en la que se puede observar cómo según aumenta la temperatura, desaparecen los coeficientes más altos para dejar paso a los más bajos. Sin embargo, no se observa el cambio de comportamiento al superar la temperatura de transición vítrea que se apreciaba en el análisis de las posiciones atómicas.

Algo destacable es que la media y la varianza toman valores muy similares entre sí para cada temperatura.

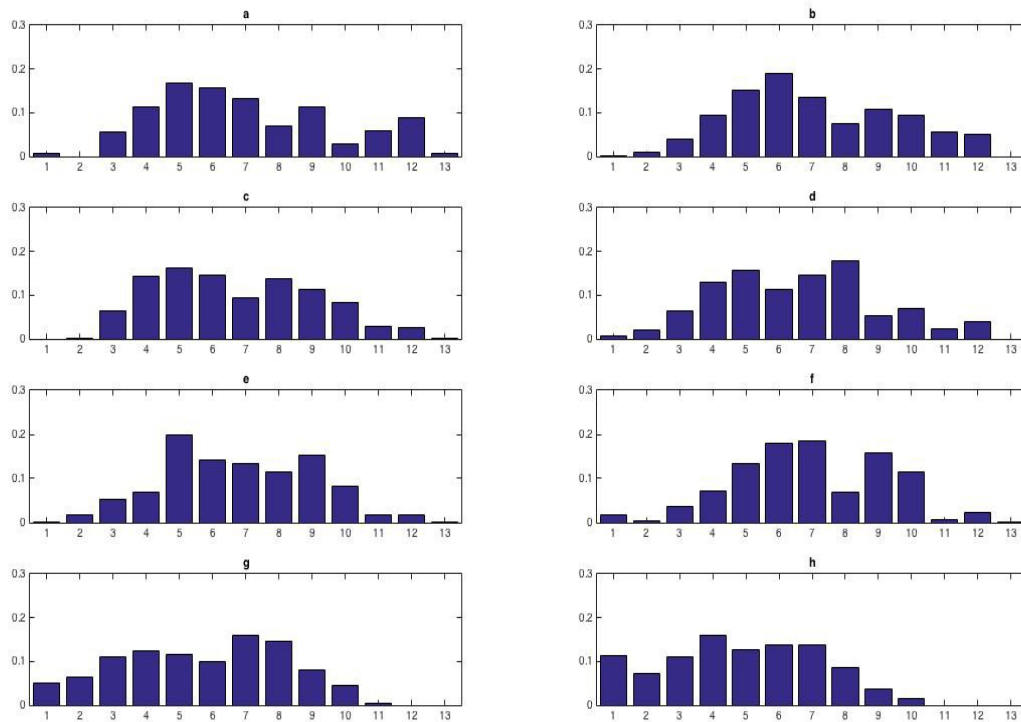


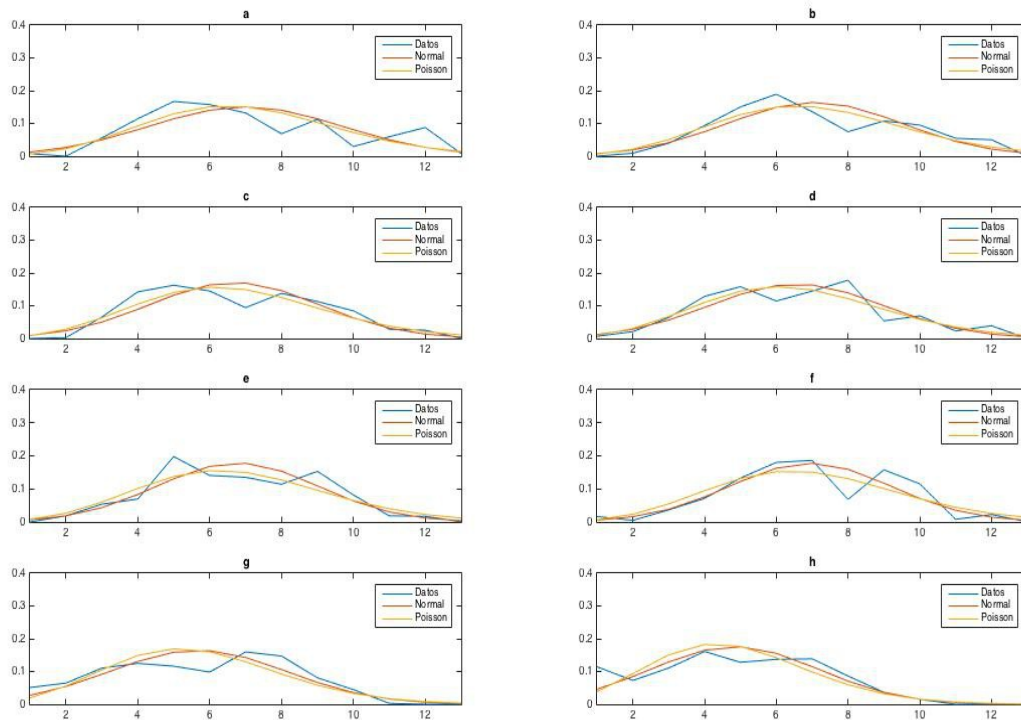
Figura 19: Frecuencia de coeficientes dominantes de velocidad de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Zr50Cu40Al10



Temperatura [K]	Media	Varianza
300	7,001	7,236
400	7,069	5,983
500	6,685	5,520
600	6,562	5,854
700	6,774	5,027
800	6,947	5,083
900	5,678	6,068
1000	4,837	5,487

*Tabla 9: Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperaturas del vidrio Zr50Cu40Al10*

La distribución que parece seguir es una normal, ya que es la que menos error acumulado tiene según la Tabla 10, ya que las gráficas parecen muy iguales entre sí.



*Figura 20: Comparación entre los datos de velocidad obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Zr50Cu40Al10*

Distribución	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Normal	0,005	0,009	0,004	0,005	0,003	0,004	0,002	0,000
Poisson	0,006	0,015	0,011	0,009	0,011	0,013	0,003	0,001

Tabla 10: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Zr50Cu40Al10 en cuanto a la velocidad

#### 4.2.2. Cu50Pd50

El comportamiento en este vidrio es similar al del punto anterior, viéndose más claramente un desplazamiento de la concentración hacia los coeficientes más pequeños según va incrementándose la temperatura.

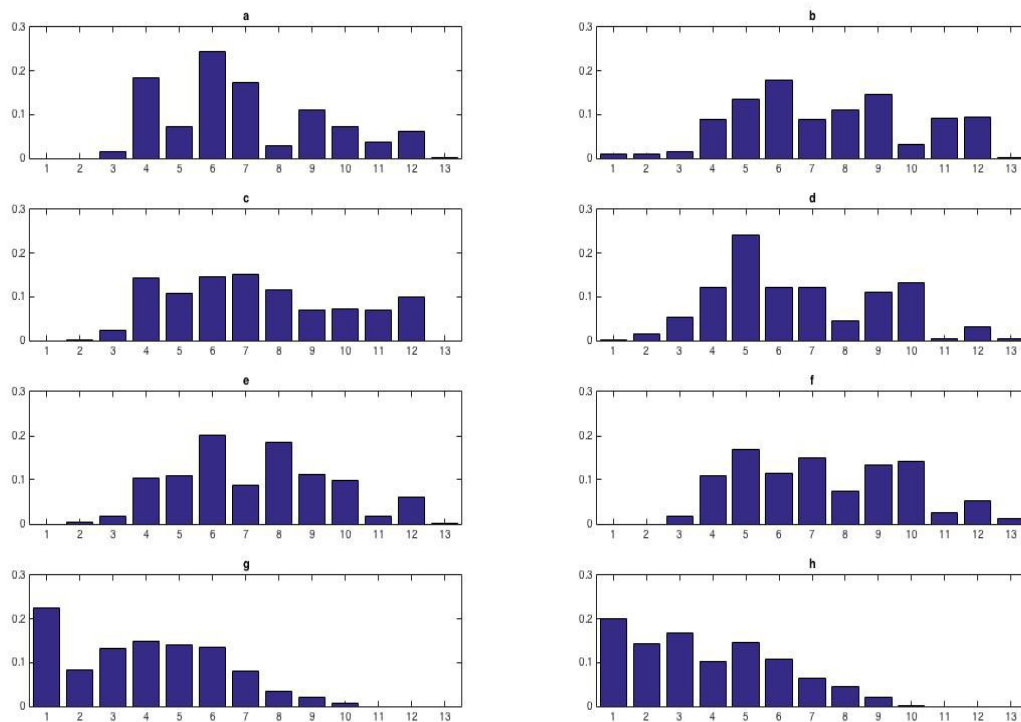


Figura 21: Frecuencia de coeficientes dominantes de velocidad de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Zr50Cu40Al10

Temperatura [K]	Media	Varianza
300	6,918	5,692
400	7,469	6,898
500	7,351	6,763
600	6,610	5,942
700	7,263	5,254
800	7,355	5,921
900	3,944	5,097
1000	3,790	4,953

Tabla 11: Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperatura de Cu50Pd50

En este caso también será la distribución normal la que mejor aproxime a los datos.

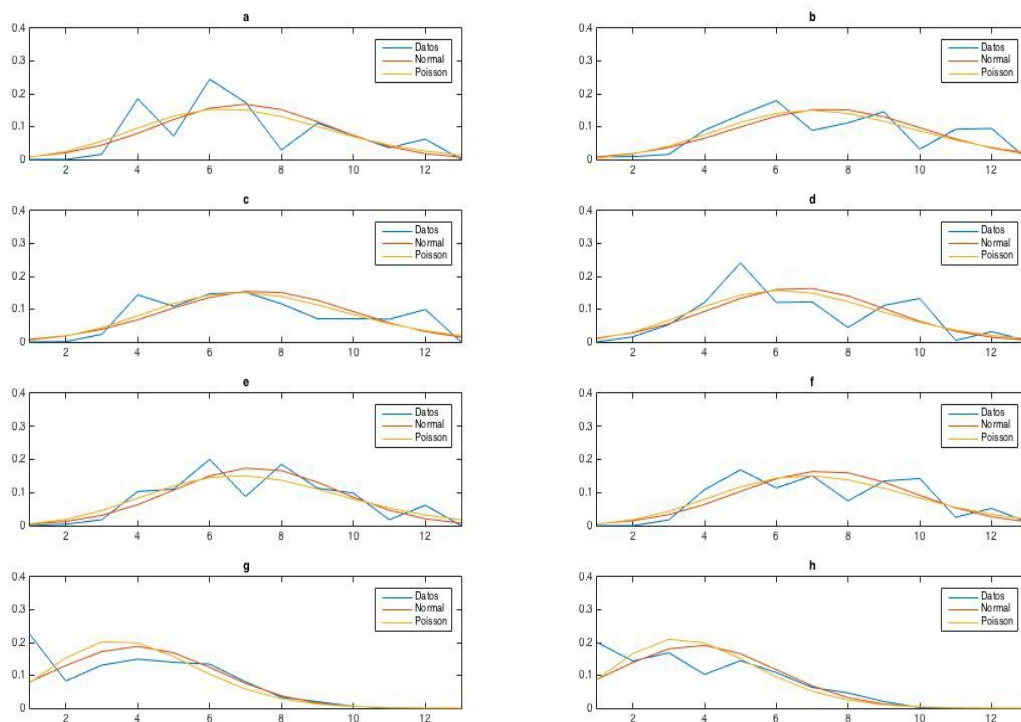


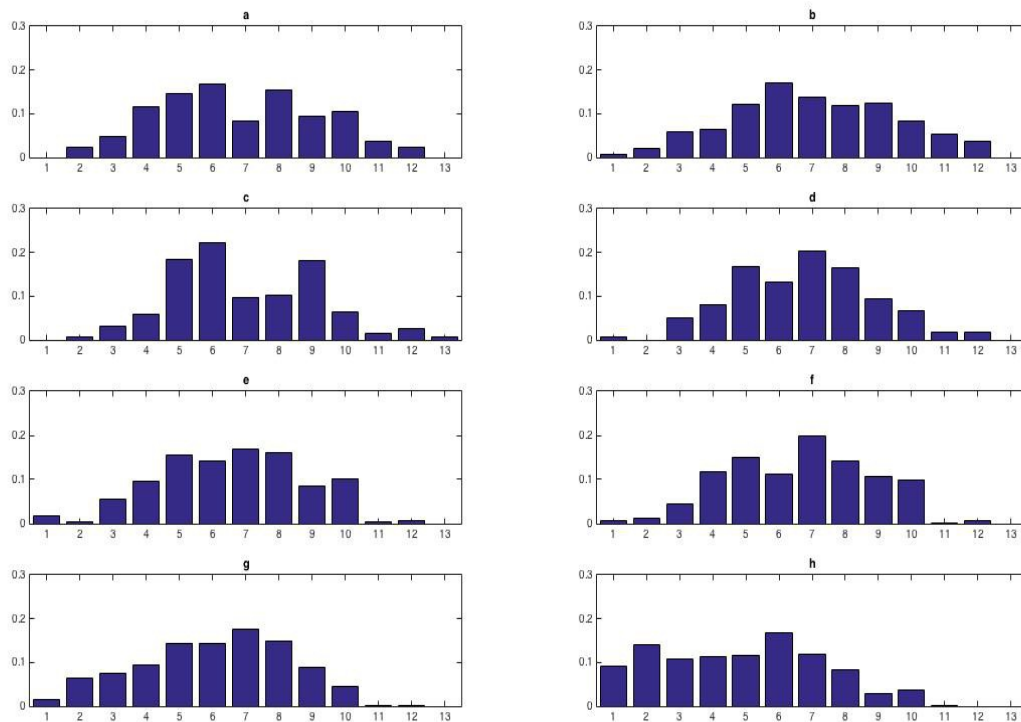
Figura 22: Comparación entre los datos de velocidad obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Cu50Pd50

Distribución	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Normal	0,0062	0,0160	0,0147	0,0011	0,0075	0,0001	0,0001	0,0001
Poisson	0,0130	0,0203	0,0192	0,0058	0,0178	0,0081	0,0002	0,0001

*Tabla 12: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Cu50Pd50 en cuanto a la trayectoria*

### 4.2.3. Pd82Si18

Este caso es también completamente análogo a los anteriores, sin diferencias respecto al análisis. Los coeficientes tienden a ir agrupándose hacia los menores valores según aumenta la temperatura, los datos tienen media y varianza similares, y la distribución se ajusta a la de una gaussiana con misma media y varianza que los datos.



*Figura 23: Frecuencia de coeficientes dominantes de velocidad de los bloques, con a-g representando muestras con temperaturas de 300 a 1000 K para el vidrio metálico Pd82Si18*

Temperatura [K]	Media	Varianza
300	6,812	5,758
400	7,024	6,097
500	6,958	4,749
600	6,754	4,412
700	6,604	4,785
800	6,656	4,563
900	6,035	4,930
1000	4,837	5,994

Tabla 13: Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperaturas de Pd82Si18

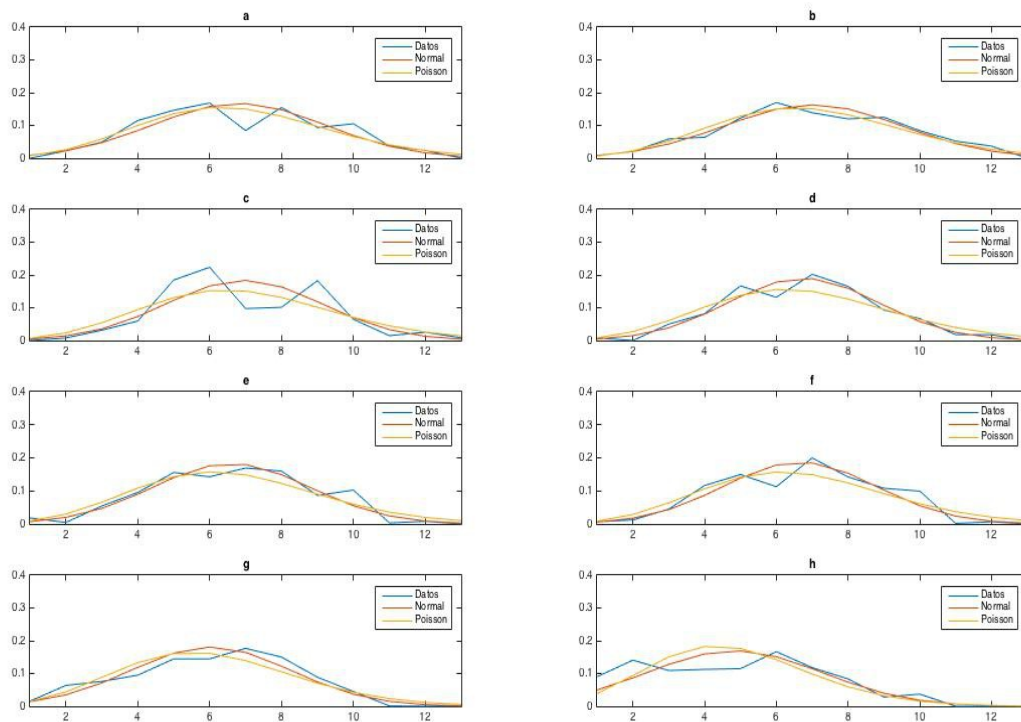


Figura 24: Comparación entre los datos de velocidad obtenidos y distribuciones normales, de Poisson y exponenciales con misma media y varianza. De a hasta g, para temperaturas de 300 K a 1000K del vidrio Zr82Si18

<b>Distribución</b>	<b>300 K</b>	<b>400 K</b>	<b>500 K</b>	<b>600 K</b>	<b>700 K</b>	<b>800 K</b>	<b>900 K</b>	<b>1000 K</b>
Normal	0,0060	0,0087	0,0039	0,0023	0,0025	0,0023	0,0013	0,0006
Poisson	0,0121	0,0147	0,0060	0,0115	0,0100	0,0150	0,0054	0,0010

*Tabla 14: Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Pd82Si18 en cuanto a la trayectoria*

### 4.3. ANÁLISIS DE LOS TENSORES DE INERCIA

Los vidrios metálicos analizados en este punto son de composición Cu50Ni50.

La magnitud calculada para cada átomo es el valor absoluto de la diferencia entre el mayor autovalor de la matriz de inercia en el inicio y en *shear*/final, que es una de las componentes de la diagonal ( $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$ ,  $I_{zz}$ ), de la matriz  $I$  del tensor de inercia diagonalizado. No es ninguna de ellas en concreto, ya que los autovalores no responden a una coordenada en sí, sino a la base. De esta forma se tiene una medida del cambio de la nueva base ortogonal respecto de la base coordenada, o lo que es lo mismo, del cambio de eje de rotación de cada átomo.

Las Figuras 25-27 muestran esa diferencia en el cambio de eje inicio-*shear* e inicio-final después de una deformación del 25% y tras recuperar la forma original de la caja. Se observa que los que presentan un cambio de eje mayor y, por lo tanto, acumulan más deformación son los que se encuentran en la frontera que se deforma de la caja. En el interior de la misma solo átomos aislados muestran valores por encima de la media.

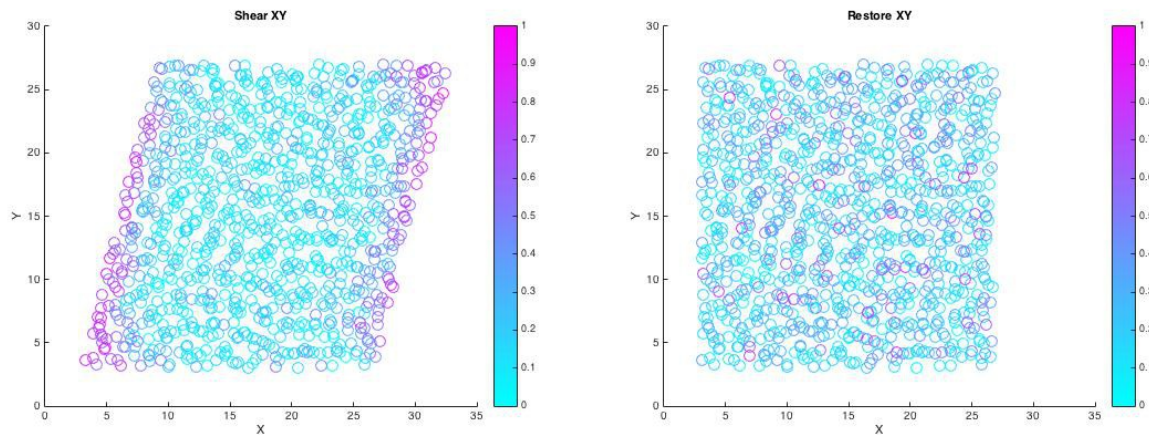


Figura 25: Proyección en el plano XY de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos

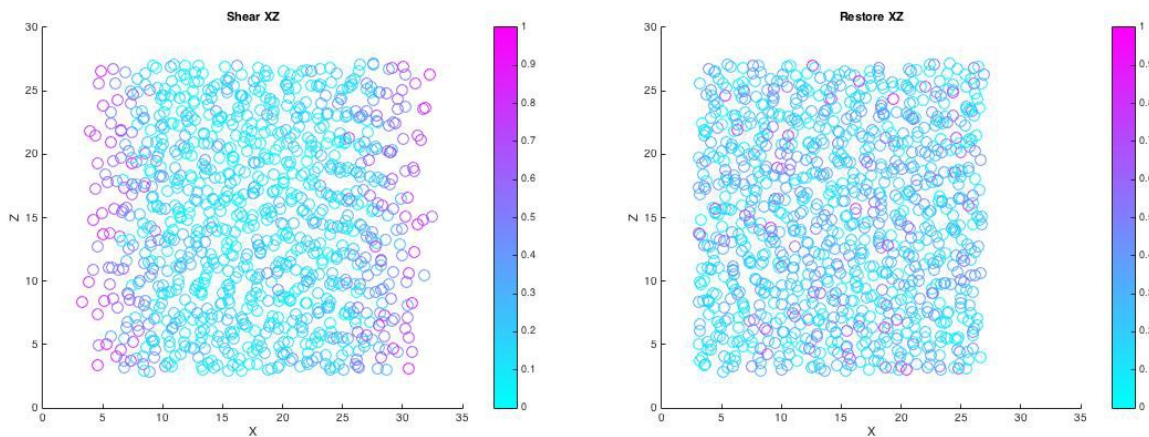


Figura 26: Proyección en el plano XZ de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos



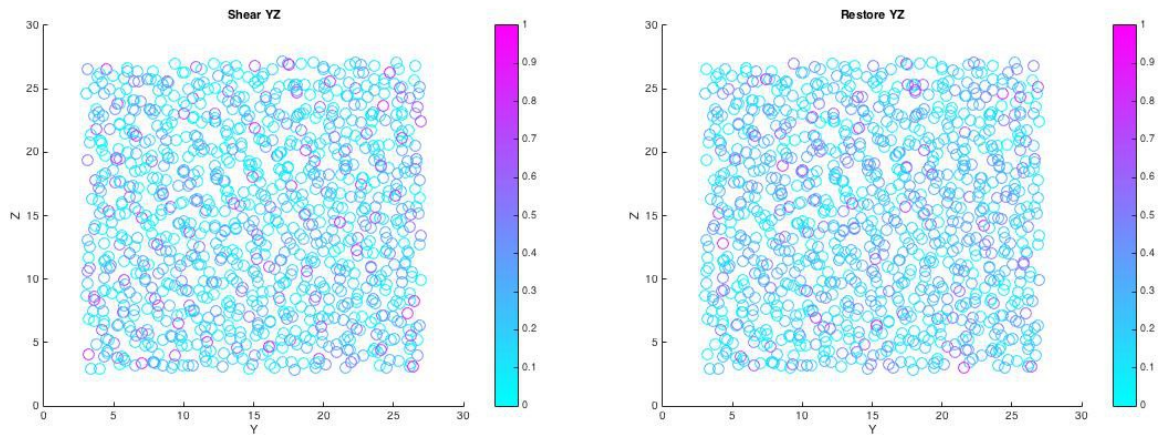


Figura 27: Proyección en el plano YZ de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos

Por otro lado, los átomos que presentan un mayor diferencia en el momento final están en el interior de la caja, distribuidos de manera desordenada a primera vista.

Los átomos con mayores diferencias en el momento *shear* y el momento final son en su mayoría distintos, como se puede ver en las Figuras 28-30. Esto implica que el sistema guarda memoria de la deformación.

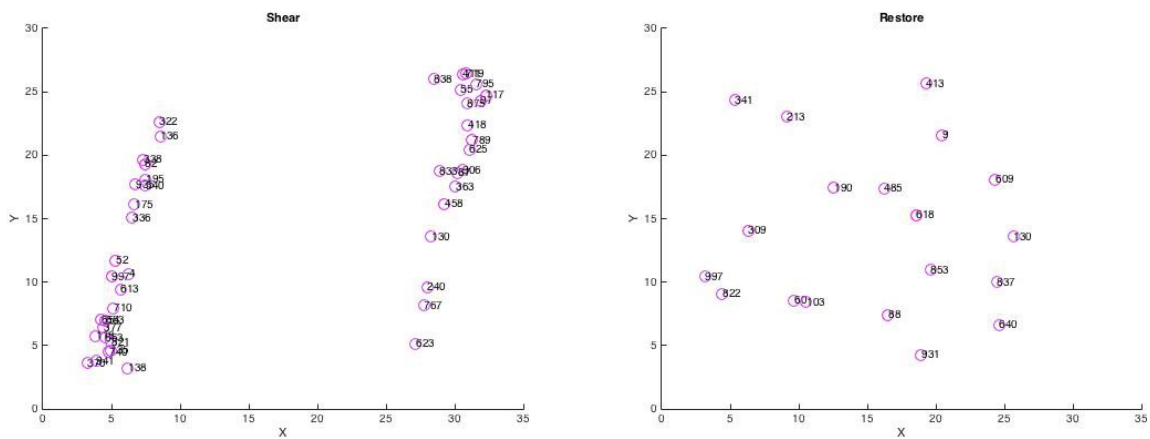


Figura 28: Proyección en XY del percentil 75 de los átomos más deformados

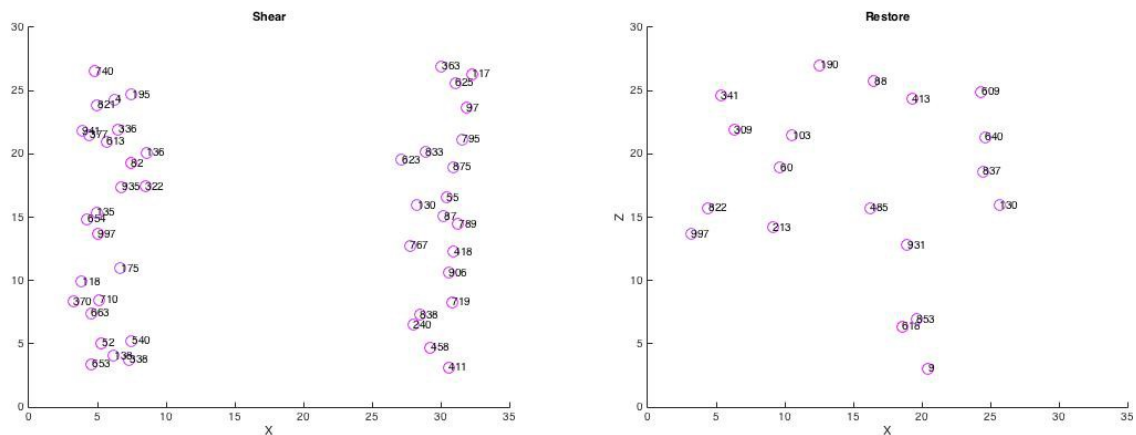


Figura 29: Proyección en XZ del percentil 75 de los átomos más deformados



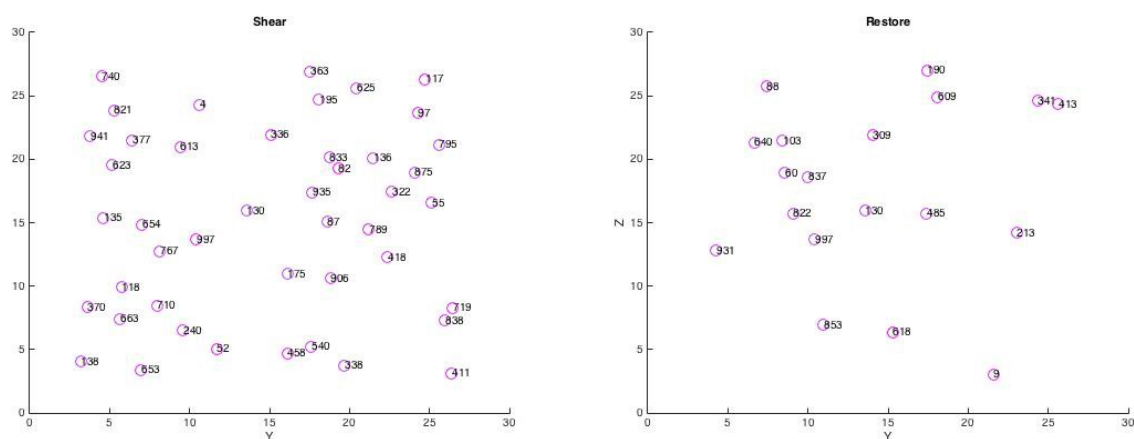


Figura 30: Proyección en YZ del percentil 75 de los átomos más deformados

Por otro lado, también se han agrupado los átomos según sus segundos vecinos más cercanos. El resultado se muestra en la Figura 31. Tras ello se hace el mismo análisis que para los átomos por separado.

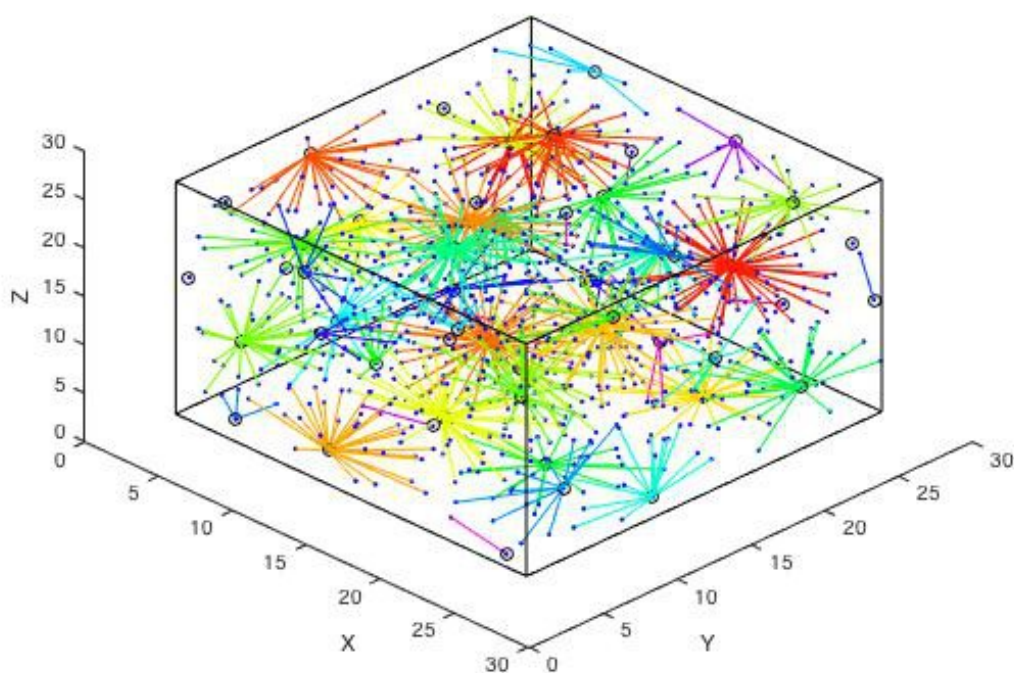


Figura 31: Grupos de átomos por segundos vecinos

Los resultados en las Figuras 32-34 muestran que los grupos toman un comportamiento con menos deformación, pero que sigue guardando memoria de la misma.

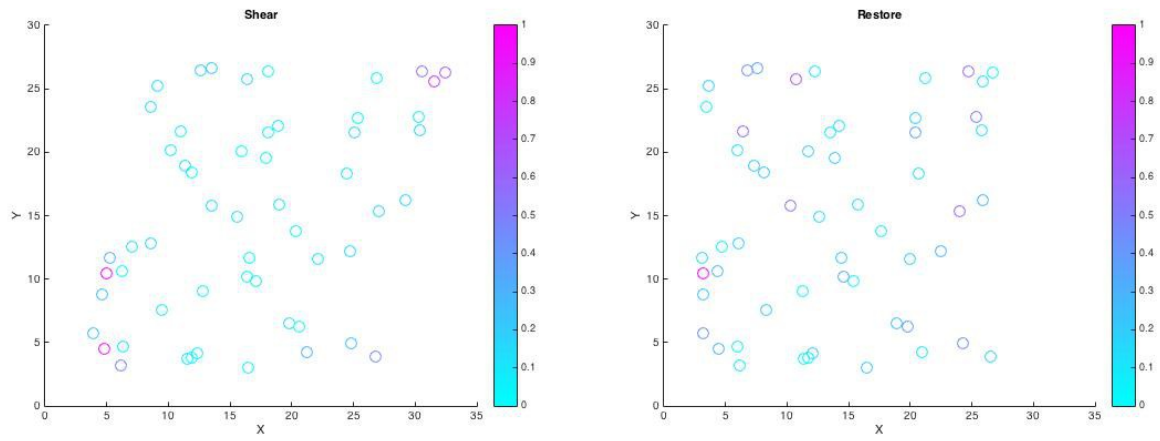


Figura 32: Proyección en el plano XY de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos agrupados por segundos vecinos más cercanos

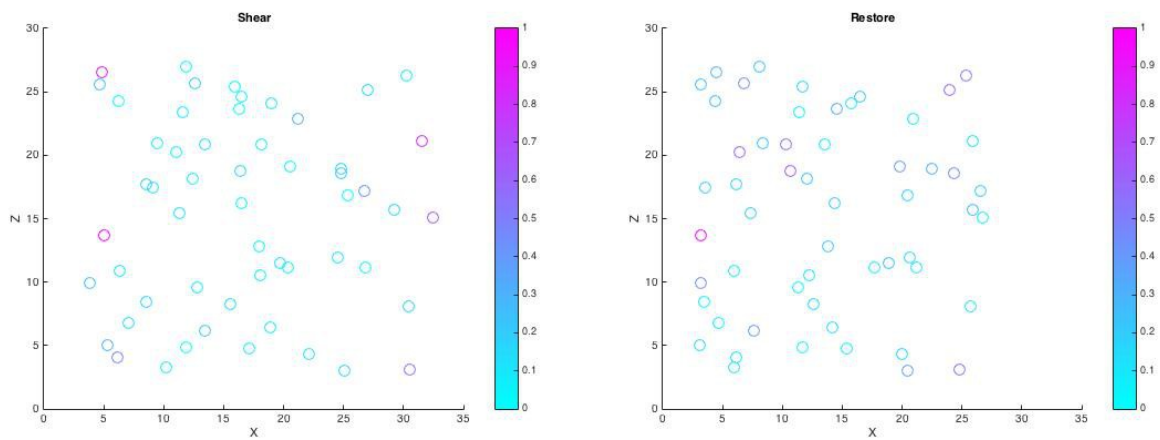


Figura 33: Proyección en el plano XZ de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos agrupados por segundos vecinos más cercanos

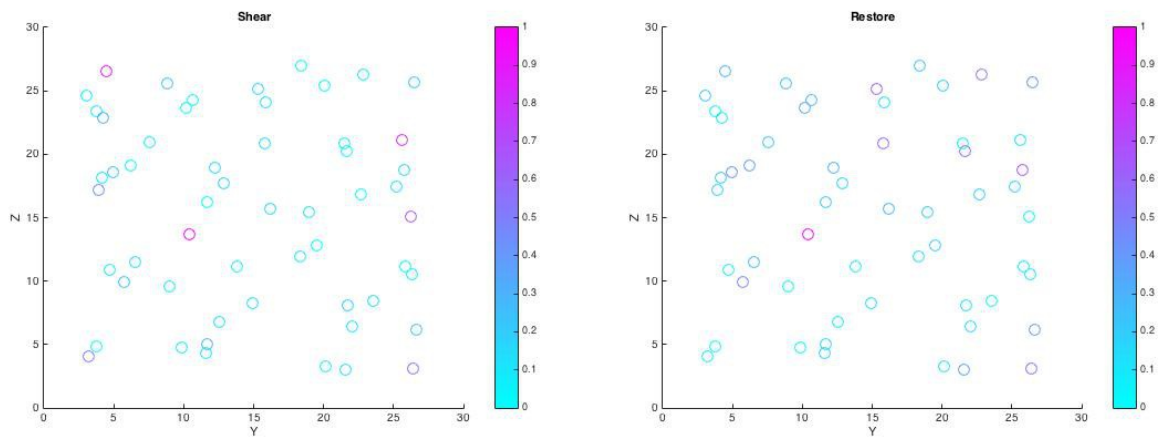


Figura 34: Proyección en el plano YZ de la caja con shear (25%) y restaurada, según acumulen más deformación los átomos agrupados por segundos vecinos más cercanos

## 5. CONCLUSIONES

El análisis de la frecuencia de los coeficientes de Fourier para trayectoria y velocidad hace pensar que las primeras siguen una distribución de tipo exponencial y las últimas de tipo normal. Para buscar el sentido de este comportamiento hay que ver cómo se relacionan ambas distribuciones.

Tenemos un conjunto  $\bar{s}_i = \{s_1(x), s_2(x), \dots, s_N(x)\}$  de las señales de posición de los  $N$  átomos de la muestra, y otro conjunto  $\bar{v}_i = \{v_1(x), v_2(x), \dots, v_N(x)\}$  de las señales de velocidad de los  $N$  átomos, que también puede denotarse como la derivada respecto al tiempo de las señales de  $\bar{s}_i$ . O lo que es lo mismo,  $\bar{v}_i = \overline{s'}_i$ . Al pasar a frecuencia, lo que tendremos será el conjunto de las transformadas de Fourier de las señales de posición y velocidad,  $\bar{S}_i$  y  $\bar{S'}_i$ . La transformada de Fourier de una derivada acaba resultando en la transformada de Fourier de la señal sin derivar, multiplicada por un factor de frecuencia, es decir,  $\bar{S'}_i = k \bar{S}_i$ .

La forma de la señal de los coeficientes de Fourier de las trayectorias tiene una forma similar a una exponencial o una recta con pendiente negativa que rápidamente tiende a cero. Si a estos coeficientes se les multiplica por su posición  $k$ , la media de los coeficientes se desplazará hacia la derecha del eje.

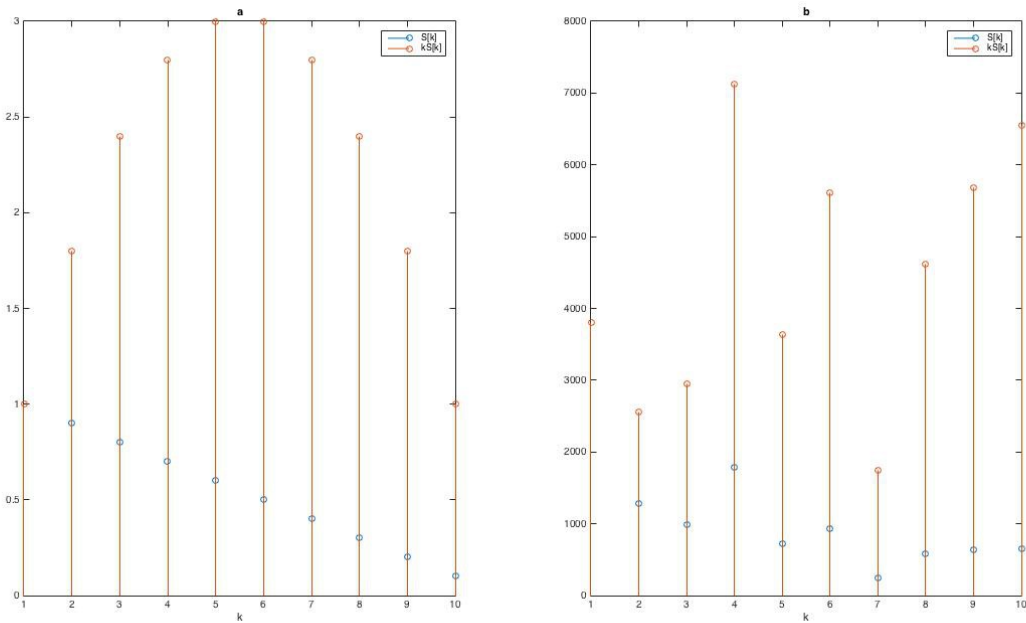


Figura 35: Señal de ejemplo de coeficientes y misma señal multiplicada por  $k$  (a) y aspecto real de coeficientes de Fourier de una señal de trayectoria y de estos multiplicados por  $k$

Según el análisis hecho de los datos, las distribuciones que siguen coeficientes de trayectoria y de velocidad son, respectivamente, exponencial y gaussiana. Esto parece corresponderse con lo dicho anteriormente. Y es así solo por la forma que tiene la señal de los coeficientes de Fourier de la posición.

El aspecto de la distribución de coeficientes de Fourier de la señal de posiciones atómicas se comporta como se esperaba, desapareciendo prácticamente todos los modos de frecuencias superiores al superar la transición vítrea. Eso no quiere decir que los átomos estén moviéndose con la mínima frecuencia. Al contrario, al transformarse en un líquido los movimientos atómicos se desacoplan, los átomos tienen mucha mayor libertad de movimiento y la descripción de su movimiento como un movimiento vibracional alrededor de sus posiciones de equilibrio pierde el sentido.

Sin embargo, el hecho de que el primer coeficiente de Fourier aumente tanto su valor deja una pregunta por resolver: ¿el aumento corresponde a un fenómeno físico real, y los átomos del líquido oscilan con la frecuencia de la caja, o es solo un artefacto debido a las condiciones periódicas de la simulación? Esta cuestión queda abierta para futuros trabajos en esta línea.

En cuanto a la variación de la inercia tras sufrir una cizalla, se ha demostrado que si bien los átomos de la región de los bordes deformados son los que más cambio sufren, al volver a la posición inicial los que más diferencia en su inercia se dan en el interior, empujados por los anteriores, como si de una ola se tratase. En este proyecto se ha desarrollado únicamente el software para el cálculo de los momentos de inercia, y para confirmar estos resultados será necesario realizar un trabajo posterior de análisis de diversos conjuntos de datos para comprobar si el comportamiento observado es genérico o depende de la composición del vidrio

## ÍNDICE DE TABLAS

Valores de longitud de onda para distintos átomos a 300 K.....	8
Número, radio y masa atómica de los elementos utilizados en los vidrios metálicos estudiados.....	23
Media y varianza de coeficientes de trayectoria según la temperatura de Zr50Cu40Al10.....	24
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Zr50Cu40Al10 en cuanto a la trayectoria.....	25
Media y varianza de coeficientes de trayectoria por temperaturas de Cu50Pd50.....	26
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Cu50Pd50 en cuanto a la trayectoria.....	27
Media y varianza de coeficientes de trayectoria por temperaturas de Pd82Si18.....	28
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Pd82Si18 en cuanto a la trayectoria.....	29
Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperaturas del vidrio Zr50Cu40Al10.....	32
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Zr50Cu40Al10 en cuanto a la velocidad.....	33
Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperatura de Cu50Pd50.....	34
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Cu50Pd50 en cuanto a la trayectoria.....	35
Media y varianza de coeficientes de velocidad por temperaturas de Pd82Si18.....	36
Error acumulado entre los distintos valores de las distribuciones y los resultados para Pd82Si18 en cuanto a la trayectoria.....	37

# ANEXOS

## A1. SCRIPTS DE MATLAB UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS FRECUENCIAL

```
function [numatom,x,y,z,tot]=chopFile(file,headlines,totlines)
% Funcion que trocea un archivo xyz en vectores de datos manejables
% Entrada:
% - file: el nombre del archivo
% - headlines: el numero de lineas de cabecera de cada paso de tiempo
% - totlines: numero de lineas de datos + cabecera por cada paso de tiempo
% Salida:
% - numatom: numero asociado a cada atomo
% - x: posicion x del atomo
% - y: posicion y del atomo
% - z: posicion z del atomo
% - tot: vector con todos los datos

d = fopen(file);
numatom=[];
x=[];
y=[];
z=[];
vx=[];
vy=[];
vz=[];
d=fopen(file);

while ~feof(d)
    c = textscan(d, '%f %f %f %f %f %f %f', totlines, 'headerlines', headlines);
    numatom=[numatom;c{1}];
    x=[x;c{2}];
    y=[y;c{3}];
    z=[z;c{4}];
    vx=[vx;c{5}];
    vy=[vy;c{6}];
    vz=[vz;c{7}];
end

tot=[numatom,x,y,z,vx,vy,vz];
beep

function totCorr=corregirTrayectorias(tot,dimChar,dmin,dmax)
%Funcion que corrige las trayectorias de los atomos que se salen de los
%bordes de la caja, con un umbral de sensibilidad del 95%
%Entrada:
%tot: matriz con todas las se?ales
%dimChar: dimension con la que nos queremos quedar
%dmin: limite inferior de la caja en la dimension escogida
%dmax: limite superior de la caja en la dimension escogida
%Salida:
%totCorr: matriz con todas las se?ales despues de haber sido corregidas si
%hace falta

tot=sortrows(tot,1);
restamax=dmax-dmin;
totCorr=zeros(size(tot,1),2);
totCorr(:,1)=tot(:,1);
switch dimChar
    case 'x'
        d=2;
    case 'y'
        d=3;
    case 'z'
        d=4;
end
```

```

for i=1:10000:size(tot,1)-10000
    aux=tot(i:i+10000-1,d);
    for j=2:10000
        resta=aux(j)-aux(j-1);
        if abs(resta)>0.95*restamax && resta>0
            aux(j)=dmin-(dmax-aux(j));
        elseif abs(resta)>0.95*restamax && resta<=0
            aux(j)=dmax+(aux(j)-dmin);
        end
    end
    totCorr(i:10000+i-1,2)=aux;
end

function dsc=wavDenoise(tot,ac,ts,L,numCoefs,dimChar,dmin,dmax)

%Funcion que quita el ruido de las se?ales trayectoria usando transformada
% wavelet, halla su transformada de Fourier y se queda con los primeros
% coeficientes
% Entrada:
% - tot: matriz con todos los datos (atomo y posicion xyz por cada tiempo)
% - ac: numero de atomos distintos de la muestra
% - ts: numero de pasos de tiempo
% - L: nivel (escala) de la transformada Wavelet deseado
% - numCoefs: numero de primeros coeficientes de la transformada de Fourier
%   que queremos quedarnos (a1 - an, pero desechando a0)
% - dimchar: caracter que indica que dimension se coge
% - dmin: valor minimo de la dimension escogida de la caja
% - dmax: valor maximo de la dimension escogida de la caja
% Salida:
% - dsc: (denoised signal coefficients) coeficientes de cada atomo

totsort=corregirTrayectorias(tot,dimChar,dmin,dmax);

dsc=zeros(ac,numCoefs+1);
dsc(:,1)=totsort(ts:ts:end,1);

j=1;
for i=1:ts:length(totsort)-1
    aux=wden(totsort(i:i+ts-1,2),'sqtwolog','s','mln',L,'db4');
    AUX=abs(fft(aux))/ts;
    dsc(j,2:end)=AUX(2:numCoefs+1);
    j=j+1;
end

function dsc=VelWavDenoise(tot,ac,ts,L,numCoefs,dimChar,dmin,dmax)
%Funcion que quita el ruido de las se?ales velocidad usando transformada
% wavelet, halla su transformada de Fourier y se queda con los primeros
% coeficientes
% Entrada:
% - tot: matriz con todos los datos (atomo y posicion xyz por cada tiempo)
% - ac: numero de atomos distintos de la muestra
% - ts: numero de pasos de tiempo
% - L: nivel (escala) de la transformada Wavelet deseado
% - numCoefs: numero de primeros coeficientes de la transformada de Fourier
%   que queremos quedarnos (a1 - an, pero desechando a0)
% - dimchar: caracter que indica que dimension se coge
% - dmin: valor minimo de la dimension escogida de la caja
% - dmax: valor maximo de la dimension escogida de la caja
% Salida:
% - dsc: (denoised signal coefficients) coeficientes de cada atomo

totsort=sortrows(tot,1);
dsc=zeros(ac,numCoefs+1);
dsc(:,1)=totsort(ts:ts:end,1);

switch dimChar
    case 'x'

```

```

        v=5;
    case 'y'
        v=6;
    case 'z'
        v=7;
end

j=1;
for i=1:ts:length(totsort)-1
    aux=wden(totsort(i:i+ts-1,v),'sqtwolog','s','mln',L,'db4');
    AUX=abs(fft(aux))/ts;
    dsc(j,2:end)=AUX(2:numCoefs+1);
    j=j+1;
end

function
cajaCoefs=crearCajaCoefs(tot,ac,WDC,dmaxX,dminX,dmaxY,dminY,dmaxZ,dminZ,t0,dimZchar,XYpasos,Zpasos)
%Funcion que crea una matriz que representa la caja con todos los atomos,
% dividida en rodajas, y estas a su vez divididas en cuadrados, que quedan
% representados por el coeficiente dominante que mas se repite entre los
% atomos que estan en cada cuadrado en cada momento
% Entrada:
% - tot: matriz con todos los atomos y sus posiciones a lo largo del tiempo
% - ac: numero de atomos distintos de la muestra
% - WDC: matriz con todos los atomos y sus primeros coeficientes de Fourier
% - dmax_: valor de xyz maximo de la caja
% - dmin_: valor de xyz minimo de la caja
% - t0: momento en que se quiere calcular
% - dimZchar: caracter que indica que dimension sera el eje Z
% - XYpasos: numero de divisiones en los ejes X e Y
% - Zpasos: numero de divisiones en el eje Z
% Salida:
% - cajaCoefs: matriz de tres dimensiones, representacion espacial de los
% coeficientes de Fourier que mas se repiten en cada zona

[m,wdm]=max(WDC(:,2:end),[],2);
sliceN=zeros(ac,4);
for i=1:ac:length(tot);
    sliceN(:,:)=tot(((t0-1)*ac+1):((t0-1)*ac+ac),1:4);
end
sliceN=sortrows(sliceN);
switch dimZchar
    case 'x'
        dimZ=2;
        dimX=4;
        dimY=3;

    case 'y'
        dimZ=3;
        dimX=2;
        dimY=4;
    case 'z'
        dimZ=4;
        dimX=2;
        dimY=3;
end
cajaCoefs=zeros(XYpasos,XYpasos,Zpasos);
z=dminZ:(dmaxZ-dminZ)/Zpasos:dmaxZ;
x=dminX:(dmaxX-dminX)/XYpasos:dmaxX;
y=dminY:(dmaxY-dminY)/XYpasos:dmaxY;
for i=1:Zpasos
    sliceLZ=sliceN(:,dimZ)>=z(i) & sliceN(:,dimZ)<z(i+1);
    for j=1:XYpasos
        sliceLY=sliceN(:,dimY)>=y(j) & sliceN(:,dimY)<y(j+1);
        for k=1:XYpasos
            sliceLX=sliceN(:,dimX)>=x(k) & sliceN(:,dimX)<x(k+1);
            sliceL=sliceLX.*sliceLY.*sliceLZ;

```



```

        sliceMaxCoef=wdm.*sliceL;
        sliceModeCoefs=mode(sliceMaxCoef(find(sliceMaxCoef)));
        cajaCoefs(k,j,i)=sliceModeCoefs;
    end
end

end

%si no habia atomos en alguna zona, cambiar el resultado NaN por un cero
cajaCoefs(isnan(cajaCoefs))=0;

function dibujarCoeficientes(cajaCoefs,filename)
%Funcion que dibuja un diagrama de los coeficientes de cada bloque, y forma
%un video o gif del mismo

color=ones(max(max(max(cajaCoefs)))+1,3);
color(2:end,:)=jet(max(max(max(cajaCoefs))));

figure(1)

V=VideoWriter(filename,'MPEG-4');
open(V);
l=1;
X=0:1/size(cajaCoefs,1):1;
Y=0:1/size(cajaCoefs,2):1;
Z=0:1/size(cajaCoefs,3):1;

for k=2:length(Z);
    for i=2:length(X);
        for j=2:length(Y);
            x=[X(i-1),X(i),X(i),X(i-1)];
            y=[Y(j-1),Y(j-1),Y(j),Y(j)];

            fill(x,y,color(1+cajaCoefs(i-1,j-1,k-1),:));
            text((X(i)+X(i-1))/2,(Y(j)+Y(j-1))/2,num2str(cajaCoefs(i-1,j-1,k-
1)), 'Color','white');
            hold on
        end
    end
    xlabel('x');
    ylabel('y');

    frame = getframe(1);
    im = frame2im(frame);
%PARA CREAR GIF
% [imind,cm] = rgb2ind(im,256);
% if l == 1;
%     imwrite(imind,cm,filename,'gif','Loopcount',inf,'DelayTime',1);
% else
%     imwrite(imind,cm,filename,'gif','WriteMode','append');
% end
% l=l+1;
writeVideo(V,im)
hold off
end

close(V);

function dibujarDivisiones(xmin,xmax,ymin,ymax,zmin,zmax,divX,divY,divZ)

x=xmin:(xmax-xmin)/8:xmax;
y=ymin:(ymax-ymin)/8:ymax;
z=zmin:(zmax-zmin)/2:zmax;
for i=1:8
    for j=1:8
        for k=1:2
            pintarCubo(x(i),x(i+1),y(j),y(j+1),z(k),z(k+1))
        end
    end
end
end

```

## A2. SCRIPTS DE MATLAB UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS INERCIAL

```
function g=agruparMuchos(puntos,dist,umbral)

    %Funcion que agrupa atomos segun una distancia dada (6 para segundos
    vecinos)
    %Entrada:
    % -puntos: coordenadas de los atomos
    % -dist: distancia de agrupamiento
    % -umbral: numero minimo de atomos de un grupo
    %Salida:
    % -g: matriz con los grupos de atomos

    grupos=zeros(1,1);
    for i=1:size(puntos,1)
        if ~ismember(i,grupos)
            grupos=[grupos i];
            for k=i+1:size(puntos,1)
                if ~ismember(k,grupos)
                    if pdist2(puntos(i,:),puntos(k,:))<=dist
                        grupos=[grupos k];
                    end
                end
            end
            grupos=[grupos 0];
        end
    end
    gruposLimits=find(~grupos);
    gl=gruposLimits;
    maximo=0;
    for i=1:length(gruposLimits)-1
        if maximo<gruposLimits(i+1)-gruposLimits(i)
            maximo=gruposLimits(i+1)-gruposLimits(i);
        end
    end
    g=zeros(maximo,maximo);
    for i=1:length(gl)-1
        g(i,1:gl(i+1)-gl(i)-1)=grupos(gl(i)+1:gl(i+1)-1);
    end
    for i=1:size(g,1)
        if nnz(g(i,:))<=umbral
            g(i,find(g(i,:)))=0;
        end
    end
    g=g(any(g,2),:);

function m=matrizIner(vectorIner)
%Funcion que forma la matriz de inercia cogiendo los datos de entrada
%Entrada:
% -vectorIner: vector con las componentes de la matriz de inercia
%Salida:
% -m: matriz de inercia

m=zeros(3,3);
m(1,1)=vectorIner(1);
m(2,2)=vectorIner(2);
m(3,3)=vectorIner(3);
m(1,2)=vectorIner(4);
m(2,1)=vectorIner(4);
m(1,3)=vectorIner(5);
```

```

m(3,1)=vectorIner(5);
m(2,3)=vectorIner(6);
m(3,2)=vectorIner(6);

function maxEv=mayorEigval(grupos,AtomPos)

%Funcion que halla el mayor eigenvalor de cada atomo
%Entrada:
%- grupos: matriz con todos los atomos por grupos
%- AtomPos: posicion de los atomos
%Salida:
%- maxEv: mayor eigenvalor

maxEv=zeros(size(grupos,1),3);

for i=1:size(grupos,1)
    maxEv(i,:)=mayorEigvalGrupo(grupos(i,:),AtomPos);
    % [m,maxEvDim(i)]=max(maxEv(i,:));
end

function maxEigvalGrupo=mayorEigvalGrupo(atomosGrupo,AtomIni)
%Funcion que halla el mayor eigenvalor de cada atomo
%Entrada:
%- atomosGrupo: matriz con todos los atomos por grupos
%- AtomIni: coordenadas y matriz de inercia de los atomos de la caja
%Salida:
%- maxEigvalGrupo: mayor eigenvalor del grupo
eigval=[];
j=1;
for i=1:size(atomosGrupo,2)
    if atomosGrupo(i)~=0
        vectorIner=AtomIni(atomosGrupo(i),6:11);
        iner=matrizIner(vectorIner);
        eigval(j,:)=eig(iner);
        j=j+1;
    end
end

end
maxEigvalGrupo=max(eigval);

function pintarMuchosGrupos(grupos,atoms)
%Funcion que pinta grupos de atomos
%Entrada:
%-grupos: matriz con los grupos de atomos
%-atoms: posiciones de los atomos

hold on
puntos=[];
color=hsv(size(grupos,1));
for i=1:size(grupos,1)
    for j=1:size(grupos,2)
        if grupos(i,j)==0
            break;
        else
            puntos(j,1:3)=atoms(grupos(i,j),2:4);
        end
    end

    scatter3(puntos(1,1),puntos(1,2),puntos(1,3),'sk');
    scatter3(puntos(:,1),puntos(:,2),puntos(:,3),'.b');
    for l=1:size(puntos,1)
        line([puntos(1,1),puntos(l,1)],[puntos(1,2),puntos(l,2)],
[puntos(1,3),puntos(l,3)],'color',color(i,:));
    end
    puntos=[];
end
hold off

```

```

function pintarDiffGrupos(grupos,dif,atoms)
%Funcion que pinta los atomos con color segun la diferencia entre dos
%momentos distintos
%Entrada:
%-grupos: matriz con los grupos de los atomos
%-dif: diferencia entre el mayor autovalor de un momento y otro
%-atoms: posiciones de los atomos

hold on
col=cool(max(dif)+1);

for i=1:size(grupos,1)
    if dif(i)>0.75*max(dif)

scatter3(atoms(grupos(i,1),2),atoms(grupos(i,1),3),atoms(grupos(i,1),4),100,col(
dif(i)+1,:));

text(atoms(grupos(i,1),2),atoms(grupos(i,1),3),atoms(grupos(i,1),4),num2str(i));
        end
    end
end
hold off

```

# BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrhaman, Ahmed Mohammed : “Wavelet Analysis: Mother Wavelet Selection Methods”, *Applied Mechanichs and Materials*, Septiembre 2013.
- Chun-Lin, Liu (2010): *A Tutorial of the Wavelet Transform*
- Cohen, Rami (2012): *Signal Denoising Using Wavelets*.
- D’Amato, Mario J. (1997): *Mecánica Racional. Tensor de Inercia*. Centro de Estudiantes de Ingeniería La Plata.
- Daubechies, Ingrid (1992): *Ten Lectures of Wavelets*. SIAM.
- de Castro Fernández, Rosa María (2002): *Análisis de la teoría de ondículas orientada a las aplicaciones en ingeniería eléctrica. Fundamentos*.
- Griebel, Knappek, Zumbusch (2007): *Numerical Simulation in Molecular Dynamics. Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications*. Springer.
- Mivšev, Katrcica (2006): *Metallic Glass. Faculty of Mathematics and Physics, University of Ljubljana*.
- Nieto, Natalia y Orozco, Diana Marcela: “El uso de la transformada wavelet discreta en la reconstrucción de señales senosoidales”, *Scientia et technica, año xiv, no 38 (junio de 2008)*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Samar, Bopardikar, Rao, Swartz: “Wavelet Analysis of Neuroelectric Waveforms: A Conceptual Tutorial”, *Brain and Language* 66, 7-60 (1999).
- Vallés Sales, Araceli (2012): *Collective dynamic of Bulk Metallic Glasses studied by Molecular Dynamic Simulations*
- Yashonath, S. (2015): “History, Development and Basics of Molecular Dynamics Simulation Technique, TEQIP-National Workshop on Atomistic Simulation Techniques for Materials Science, Nano Technologies and Biosciences. IIT, Guwahati.
- Zhigilei, Leonid (2016): “Introduction to Atomistic Symulations”, Notas para la asignatura MSE 4270/6270. University of Virginia.

